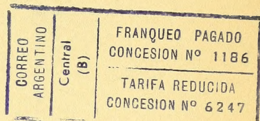
ISSN 0037-8437

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

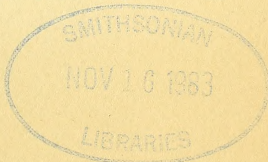
ARGENTINA



Director: Dr. PEDRO CATTANEO

JULIO - DICIEMBRE 1979 - Entregas I-VI - TOMO CCVIII

SUMARIO



Avda. SANTA FE 1145
1059 BUENOS AIRES
ARGENTINA

1982

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

ISSN 0037-8437

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA



Director: Dr. PEDRO CATTANEO

JULIO - DICIEMBRE 1979 - Entregas I-VI - TOMO CCVIII

Avda. SANTA FE 1145
1059 BUENOS AIRES
ARGENTINA

1982

MIEMBROS PROTECTORES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

AGUA Y ENERGIA ELECTRICA

AMEX S.A. (TOSHIBA)

ARMADA ARGENTINA

ASOCIACION PSICOANALITICA DE BUENOS AIRES

CELULOSA ARGENTINA S.A.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

ESCUELA MEDICA HOMEOPATICA ARGENTINA

FUNDACION BUNGE Y BORN

I.B.M. ARGENTINA S.A.

INSTITUTO DE ESTUDIOS UNIFICADOS

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL (INTI)

JOCKEY CLUB

YACIMIENTOS PETROLIFEROS FISCALES

SERIE I - CIENCIAS N° 44 ISSN 0037-8437

ESTUDIOS SOBRE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE LIGANDOS MIXTOS EN SOLUCION ACUOSA POR EL METODO POLAROGRAFICO

IV. – Sistema cadmio - cloruro - bromuro

Por

P. H. Tedesco[1] y A. Igea

Cátedra de Introducción a la Química de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.

RESUMEN

La formación de complejos de ligandos mixtos del sistema cadmio-cloruro-bromuro se estudió mediante el método polarográfico, usando una extensión del método de Schaap y Mc Masters. En las condiciones experimentales ensayadas se detectaron los complejos CdClBr, $CdCl_2Br$, $CdClBr_2$ y $CdClBr_3$. Se calcularon las constantes de estabilidad estequiométricas.

SUMMARY

The formation of mixed ligands complexes for the system cadmium-chloride-bromide was studied by the polarographic method, using an extension of the Schaap and Mc Masters treatment. Under the experimental conditions used the complexes CdClBr, $CdCl_2Br$, $CdClBr_2$ and $CdClBr_3$ were detected. Respective stoichiometric stability constants were calculated.

En contribuciones anteriores (1, 2, 3) hemos estudiado la formación de complejos de ligandos mixtos en varios sitemas por polarografía. En este caso hemos elegido el sistema cadmio-cloruro-bromuro, con el objeto de establecer la aplicabilidad del método a un sistema donde es previsible que algunos complejos mixtos no se formen. En efecto, el sistema cadmio-cloruro forma generalmente tres complejos como máximo y el sistema cadmio-bromuro cuatro (4), de modo que en el sistema mixto no es de esperar que se formen complejos tales como $CdCl_3Br$ y $CdCl_2Br_2$. Si el método polarográfico así lo confirma, sería una prueba no sólo de la validez de la suposición sino de la del método polarográfico para el estudio de complejos mixtos.

[1] Miembro de la Carrera del Investigador de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

TEORIA

Como resultado de la complejación, el potencial de media onda de un ión metálico sufre un desplazamiento hacia valores más negativos. Si se ha formado un solo complejo y la reducción es reversible, la aplicación de la ecuación de Nernst a la reacción sobre el electrodo gotero de mercurio toma la forma

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2{,}303\,RT}{n\,F} \log \frac{I_c}{I_M} \beta_{MX_j} [X]^J \qquad (1)$$

ecuación debida a Lingane (5) en la que $\Delta E_{1/2}$ es el desplazamiento del potencial de media onda, R, T, n y F tienen el mismo significado que en la ecuación de Nernst, I_M e I_c son las constantes de las corrientes de difusión del ión libre y complejado respectivamente, β_{MX_J} es la constante de estabilidad del complejo MX_j y [X] es la concentración de ligando libre.

Si se forman varios complejos sucesivos en solución la ecuación (1) toma la forma

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2{,}303\,RT}{n\,F} \log \frac{I_c}{I_M} \sum_{o}^{n} \beta_{MX_j} [X]^J \qquad (2)$$

y si existen dos ligandos X e Y en solución, la formación de complejos mixtos conduce a

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2{,}303\,RT}{n\,F} \log \frac{I_c}{I_M} \sum_{o}^{n} \beta_{MX_J Y_i} [X]^J [Y]^i \qquad (3)$$

Aparte de la reducción reversible, las ecuaciones (1), (2) y (3) suponen un medio determinado de fuerza iónica constante, pues de esas ecuaciones ha sido excluída la relación de los coeficientes de actividad que se supone constante. Las β son, pues, las constantes de estabilidad estequimiométricas. Para calcularlas, en el caso de los sistemas simples, la ecuación (2) se escribe en la forma

$$F_o = \sum_{o}^{n} \beta_{MX_J} [X]^j = \text{antilog} \left(\frac{0{,}4345\,n\,F}{R\,T} \Delta E_{1/2} + \log \frac{I_M}{I_c} \right) =$$

$$= 1 + \beta_1 [X] + \beta_2 [X]^2 + \beta_3 [X]^3 \ldots$$

y luego se plantean las funciones:

$$F_1 = \frac{F_o - 1}{[X]} = \beta_1 + \beta_2 [X] + \beta_3 [X]^2 \ldots$$

$$F_2 = \frac{F_1 - \beta_1}{[X]} = \beta_2 + \beta_3 [X] \ldots$$

$$F_N = \frac{F_{N-1} - \beta_{N-1}}{[X]} = \beta_N$$

Si se miden $\Delta E_{1/2}$ e I en función de [X] se pueden obtener las F_N y en consecuencia las β_n por métodos numéricos y gráficos. Esta es la esencia del método de DeFord y Hume (6) que, como se ve, es una extensión lógica de la ecuación de Lingane para el caso de varios complejos simultáneos

en un sistema simple. De la misma manera Schaap y Mc Masters (7) extendieron este tratamiento al caso de los complejos de ligandos mixtos mediante la conversión de la ecuación (3) en

$$F_{oo} = \sum_{o}^{n} \beta_{MX_J} Y_i \, [X]^j \, [Y]^i = \text{antilog} \left(\frac{0,4345 \, n \, F}{R\,T} \Delta E_{1/2} + \log \frac{I_M}{I_c} \right) =$$

$$\begin{aligned} &= [\beta_{oo} + \beta_{o1} [Y] + \beta_{o2} [Y]^2 + \beta_{o3} [Y]^3 + \beta_{o4} [J]^4] + \\ &+ [\beta_{1o} + \beta_{11} [Y] + \beta_{12} [Y]^2 + \beta_{13} [Y]^3] [X] + \\ &+ [\beta_{2o} + \beta_{21} [Y] + \beta_{22} [Y]^2 [X]^2 + \\ &+ [\beta_{3o} + \beta_{31} [Y] [X]^3 + \\ &+ \beta_{4o} [X]^4 \end{aligned} \qquad (4)$$

La ecuación (4) que hemos deducido para el caso en que el ión metálico forme cuatro complejos simples con cada uno de los ligandos, puede escribirse así:

$$F_{oo} = A + B [X] + C [X]^2 + D [X]^3 + E [X]^4$$

de donde se derivan

$$F_{1o} = \frac{F_{oo} - A}{[X]} = B + C [X] + D [X]^2 + E [X]^3$$

$$F_{2o} = \frac{F_{1o} - B}{[X]} = C + D [X] + E [X]^2$$

$$F_{3o} = \frac{F_{2o} - C}{[X]} = D + E [X]$$

$$F_{4o} = \frac{F_{3o} - D}{[X]} = E$$

Las constantes A, B, C y D y los valores de las constantes de estabilidad de los complejos mixtos pueden calcularse si se mide F_{oo} en función de [X] (bromuro en nuestro caso) a tres niveles de [Y] (cloruro). La constante A surge además del conocimiento de las β_n del sistema simple CdBr y E es igual a β_{4o}. El cálculo de las constantes puede obtenerse mediante un tratamiento numérico por cuadrados mínimos de las funciones F_n o por métodos gráficos extrapolando las funciones a concentración cero de X. Los datos experimentales que permiten obtener los valores de F_{oo} son los potenciales de media onda y las constantes de las corrientes de difusión obtenidos a una determinada concentración del ión central y concentraciones variables de X a tres niveles de concentración de Y. Para ello se utilizan técnicas polarográficas sencillas pero muy exactas.

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó un polarógrafo manual en conexión con un potenciómetro de precisión de modo de poder medir los potenciales de media onda al 0,1 milivolt con una reproductibilidad de ± 0,5 mV. La solución problema se colocó en una rama de una celda en H y en la otra rama se utilizó un electrodo estándar de calomel, ambas ramas unidas por un puente de agar embebido en una solución

de perclorato de sodio 2 M. La temperatura de la celda fue regulada con un termostato Lauda a 25 ± 0,2° C. Se utilizaron soluciones conteniendo [Cd] = 10^{-3} M y concentraciones crecientes de cloruro para determinar las constantes de estabilidad del sistema simple cadmio-cloruro. El sistema mixto se estudió utilizando soluciones con [Cd] = 10^{-3} M y concentraciones crecientes de bromuro a tres niveles de concentración de cloruro: 0,07; 0,5 y 1,0 M. Todos los ensayos se efectuaron a pH 5,0 y fuerza iónica 2,0 obtenida con perclorato de sodio. El sistema simple cadmio-bromuro ha sido estudiado en un trabajo anterior (4).

Previo a todo se verificó la reducción reversible del cadmio como ión simple y complejado mediante la ecuación derivada de la de Nernst

$$E_g = E_{1/2} - 0{,}059/n \log \frac{i}{i_d - i}$$

donde E_g es el potencial del electrodo gotero, i la corriente a ese potencial, i_d la corriente de difusión y $E_{1/2}$ el potencial de media onda. La representación de E_g en función de $\frac{i}{i_d - i}$ dió una perfecta línea recta de pendiente igual a 30.

RESULTADOS Y DISCUSION

Bond y Hefter (8) han postulado que la adsorción de halogenuros –principalmente bromuros y yoduros– sobre el electrodo gotero de mercurio puede conducir a una complejación adicional del ión metálico, lo que produciría valores anormalmente altos de las constantes de estabilidad. Nosotros no hemos observado este efecto pues las constantes de estabilidad de los sistemas simples cadmio-cloruro y cadmio-bromuro que aquí se indican son en general menores que resultados ya publicados por otros por métodos diferentes (9). Por lo tanto, hemos desestimado la adsorción significativa de los halogenuros.

El sistema cadmio-bromuro, según se dijo, lo hemos estudiado anteriormente (4) por lo que aquí sólo se indican los valores de las constantes de estabilidad. En cuanto al sistema cadmio-cloruro, en las figuras 1 y 2 se indican los valores de $\Delta E_{1/2}$ e I_d en función de [X] y las F_n de acuerdo al tratamiento de DeFord y Hume. Es bien evidente que F_3 es una línea recta paralela a la abs-

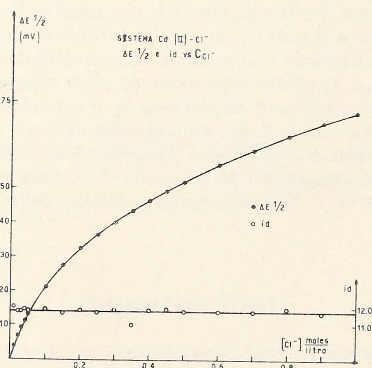


FIGURA 1

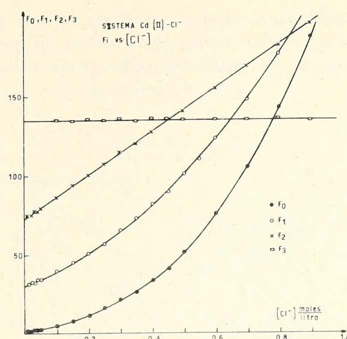


FIGURA 2

cisa, por lo que no más de tres complejos deben formarse en solución. Esto confirma lo indicado por otros autores para las mismas condiciones (ref. 9, pgs. 290 y siguientes) y los valores hallados de las β por los métodos gráfico y numérico muestran excelente concordancia, según se indica en la tabla 1.

TABLA 1

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS SISTEMAS SIMPLES					
Sistema	Método	β_1	β_2	β_3	β_4
Cadmio-cloruro	gráfico numérico	31 30,9±0,3	73 73,9±0,9	175 134,5±13	
Cadmio-bromuro	gráfico numérico	42 40,4±2,4	128 143±40	372 326±133	850 872±105

Con respecto al sistema cadmio-bromuro se han determinado, según se ve, cuatro constantes. El sistema mixto, por lo tanto, es posible que contenga los complejos CdBrCl, $CdBrCl_2$ y $CdBr_3Cl$ y es improbable la presencia de $CdBr_2Cl$ y $CdBrCl_3$. Los potenciales de media onda y las corrientes de difusión obtenidos a tres niveles de concentración de cloruro se indican en la figura 3 en

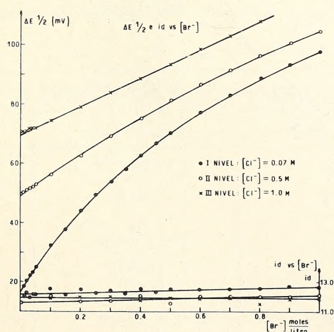


FIGURA 3

función de la concentración de ion bromuro. De esas curvas se tomaron los valores para resolver las ecuaciones (4). De ese modo se obtuvieron las figuras 4, 5 y 6. Se puede observar que los puntos de esos gráficos aparecen alineados en curvas bien definidas y que F_{30} en todos los casos

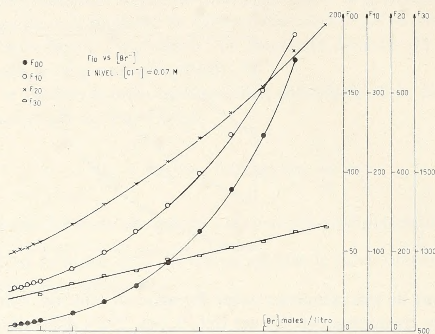


FIGURA 4

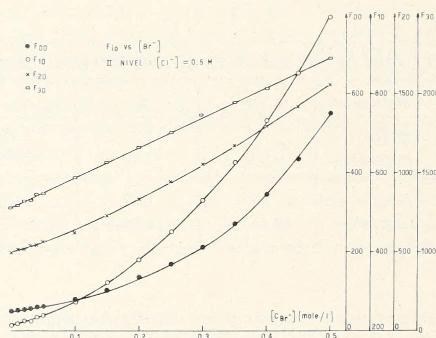


FIGURA 5

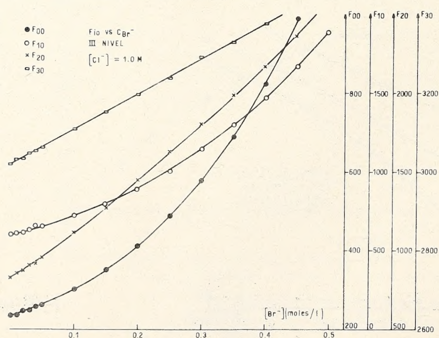


FIGURA 6

es una línea recta de pendiente inequívoca igual a β_{40} o sea la constante de estabilidad máxima del sistema cadmio-bromuro. El valor de la pendiente (E en la tabla 2) coincide muy satisfactoriamente con el valor de $\beta_{40} = 872 \pm 105$ obtenido experimentalmente para el sistema simple, lo cual es una prueba de la razonabilidad de los datos obtenidos por este método.

TABLA 2

VALORES DE A, B C, D y E						
	Método gráfico			Método numérico		
	I nivel	II nivel	III nivel	I nivel	II nivel	III nivel
A	3,6	51	235	3,58	51,9	141,6
B	51	214	605	51,4 ±0,7	213 ±0,9	604,6±1,3
C	193	493	823	191,2 ±3,3	497,3±5,3	825,3±3,4
D	700	1770	3020	706,8± 5,9	1757,7±4,9	3020,9±5,5
E	900	900	870	847,6 ±5,3	908,3±4,0	8,66,8±4,3

En la tabla 2 se indican los valores hallados para las constantes A, B, C, D y E por el método gráfico indicado y por un cálculo numérico aplicando un tratamiento de cuadrados mínimos propuesto por Momoki (10). Aparte de la muy buena concordancia entre las constantes obtenidas por ambos métodos, los valores de A calculados directamente con la ecuación

$$A = \beta_{00} + \beta_{01}\ [J] + \beta_{02}\ [J]^2 + \beta_{03}\ [J]^3 + \beta_{04}\ [J]^4$$

son 3,58; 51,9 y 141,6, que figuran en la tabla 2, coinciden muy bien con las extrapolaciones de F_{00} para los tres niveles de concentración de cloruro.

Las constantes de estabilidad calculadas para los complejos de ligandos mixtos se indican en la tabla 3, en la cual el error asignado a las constantes por el método numérico resulta de tomar los valores extremos de A, B, C y D, según las desviaciones estándar indicadas. Puede observarse en esa tabla que los valores calculados para β_{13} y β_{22} resultan negativos o con una desviación mayor que el valor de la constante (caso de β_{13} por el método numérico) lo cual indica la inexistencia de los complejos respectivos. Por lo tanto, el método polarográfico sugiere que el factor determinante para fijar el número de coordinación del ión cadmio en las condiciones experimentales ensayadas –probablemente la repulsión mutua de los ligandos– está definido fundamentalmente por los iones cloruro, cuando el número de éstos alrededor del cadmio es mayor que uno. De ahí la presencia del complejo $CdBr_3Cl$ y la inexistencia de $CdBr_2Cl_2$.

TABLA 3

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS SISTEMAS MIXTOS			
	Valor gráfico	Valor numérico	Valor estadístico
β_{11}	125,7	133,2±12	68,1
β_{12}	449,6	422,9±29	453
β_{13}	– 10	8,4±19	0
β_{21}	720,4	737,6±40	752
β_{22}	–32,9	– 71,0	0
β_{31}	2489,3	2515,1±31	10700

La excelente concordancia entre los valores de las constantes de la tabla 3 obtenidos por el método gráfico y numérico es una prueba de que el conjunto de constantes elegido es el que mejor interpreta los resultados experimentales (4).

En la tabla 3 se indican los valores de las β obtenidos según consideraciones estadísticas. Estas consideraciones, que han sido planteadas en un trabajo anterior (3), conducen a valores de las constantes de los complejos mixtos que resultan de las siguientes ecuaciones:

$$\beta_{31} = 13\,\beta_{40}^{3/4}\;\beta_{03}^{1/3}$$

$$\beta_{11} = 2 \times \frac{2}{4}\,\beta_{20}^{1/2} \times \frac{2}{3}\,\beta_{02}^{1/2}$$

$$\beta_{21} = 3 \times \frac{3}{4}\,\beta_{30}^{2/3}\;\beta_{03}^{1/3}$$

$$\beta_{12} = 3 \times \frac{3}{3}\,\beta_{30}^{1/3}\;\beta_{03}^{2/3}$$

Se ve en la tabla 3 que las β estadísticas calculadas de esta manera, están en aceptable concordancia con las β experimentales con la sola no explicada excepción de β_{31}.

Un aspecto en principio objetable de la metodología usada es el de no haber mantenido una constancia estricta del medio iónico. Sin embargo, estimamos que la influencia del cambio de medio no ha producido un efecto severo sobre los valores de las constantes estequiométricas, pues si así fuera, no se hubieran obtenido series de puntos tan bien alineados como los de la figuras 1-6.

BIBLIOGRAFIA

1.– P. H. Tedesco y J. Martínez, Anal. de la Asoc. Quím. Arg., 66, 159 (1978).
2.– P. H. Tedesco y J. Martínez, J. of Inorg. and Nucl. Chem., 42, 95 (1980).
3.– P. H. Tedesco y J. Martínez, Anal. de la As. Quím. Arg. 69, 219 (1981).
4.– P. H. Tedesco y J. Martínez, resultados no publicados aún.
5.– J. J. Lingane, Chem. Rev., 29, I (1941).
6.– D. D. DeFord y E. N. Hume, J. Am. Chem. Soc., 73, 5321 (1951).
7.– N. B. Schaap y D. L. McMasters, ibid., 83, 4699 (1961).
8.– A. M. Bond y G. Hefter, Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem., 42, 1 (1973).
9.– A. E. Martell y L. G. Sillén, Stability Constants, The London Society, London (1964).
10.– K. Momoki, H. Sato y H. Ogawa, Anal. Chem., 39, 1072 (1967).

Agradecimientos.– Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires por el apoyo económico recibido.

SERIE I - CIENCIAS N° 44 ISSN 0037-8437

DOS NUEVAS ESPECIES DE LEUCOTHYREUS KIRBY

(Col. Scarabaeoidea, Melolonthidae, Rutelinae)

por

ANTONIO MARTINEZ* y ADRIAN MARTINEZ**

RESUMEN

En este trabajo los autores describen dos nuevas especies de *Leucothyreus* procedentes del noroeste de Argentina: *L. juanae* sp. nov. y *L. horacioi* sp. nov. ambos próximos de *L. chalceus* Blanchard y *L. occipitalis* Ohaus. Difieren de ambos, entre otros caracteres, por la forma de los genitales masculinos y escultura del cuerpo y patas.

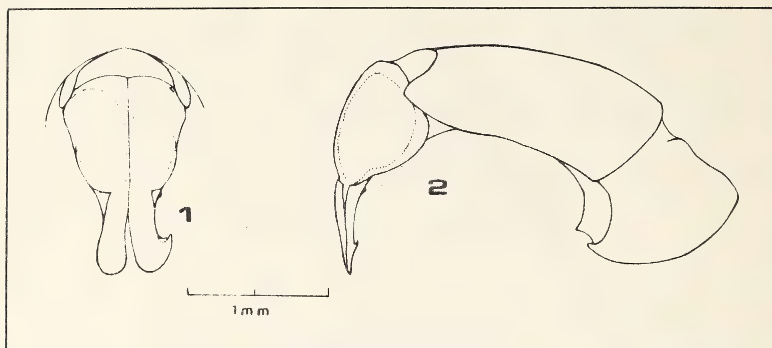
SUMMARY

In this work, the author's described two new species of *Leucothyreus* from northwest Argentina: *L. juanae* sp. nov. and *L. horacioi* sp. nov., near from *L. chalceus* Blanchard the first and *L. occipitalis* Ohaus the second. Differing from its, between other characteristics, by the form of masculine genitalia and sculpture of body and legs.

Por haber finalizado el trabajo de revisión, para nuestro país, del género *Leucothyreus*, habiendo hallado entre las especies argentinas varios taxa que consideramos nuevos y, ante la demora, lógica por el volumen del trabajo, en su aparición, creemos conveniente dar a conocer las novedades surgidas, comenzando con dos especies procedentes de la región noroeste.

Agradecemos a la señora Sara Kahanoff el haber efectuado los diseños de los genitales masculinos externos, haciendo extensivo éste al director de INESALT, R.P. Gregorio J. Williner en cuyo Instituto revistamos y al Jefe de la División Entomología del Museo Argentino de Ciencias Naturales, Ent. D. Manuel J. Viana por habernos permitido estudiar el material conservado en ese Museo.

* y ** Investigador de Carrera y Técnico Ayudante respectivamente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, adscriptos al Instituto Entomológico Salta (INESALT). República Argentina.



Leucothyreus juanae sp. nov. ♂

Fig. 1.– Parámeros, norma dorsal

Fig. 2.– Falobase y parámeros, norma lateral.

DIAGNOSIS

De tamaño medio; borde clipeal marginado, subtruncado y ligeramente arqueado; superficie de la cabeza punteada. Pronoto con los ángulos anterior y posterior casi rectos; borde lateral ligeramente escotado en el cuarto posterior. Esternelo no proyectado en apófisis ventral. Elitro alargado, total e irregularmente punteado, los puntos pequeños; epipleura marginada lateralmente con seditas cortas; tubérculo humeral y callo distal pequeños. Fémur I sobre la articulación tibial en el ápice dorsal, saliente en pequeño lóbulo dentiforme; el ápice ventral poco indicado. Tibia posterior en forma de "pantorrilla". Trocánter posterior inerme. Pigidio corto y ancho, rugoso transversalmente. Ligeramente brillante; región dorsal con puntuación pilífera microscópica; región ventral con pilosidad evidente. Color general rojo píceo, ventralmente castaño rojizo, fémures y tibias en el ♂ poco más claros y siendo aquellos y éstas en la articulación, lo mismo que espolones y tarsos oscurecidos; la región dorsal, sobre cabeza y pronoto con leves reflejos cobrizos y sobre el élitro cobrizos y verdosos; pilosidad que cubre las diferentes regiones del cuerpo dorada, las escamas blanco grisáceas.

DESCRIPCION

♂ – **Cabeza**: clípeo poco más corto que el largo del ojo, el borde en arco ensanchado y elevado en fina quillita; sutura clípeo-frontal fina y poco evidente; superficie punteada, los puntos impresos, medianos y aproximados, pero irregularmente dispuestos, vértice de la frente con puntuación poco más pequeña. Región ventral con el bloque maxilar de gálea-lacinia tri-aquillado transversalmente y con una otra quillita longitudinal en la faz inferior del lóbulo ventral. Mentón con pilosidad escamosa densa y proyectada en el cuarto proximal, donde se ordena en faja transversal. Antena de 10 artejos.

Tórax. – Pronoto como el doble de ancho que largo. Angulo anterior casi recto; ángulo posterior ligeramente obtuso. Borde lateral en el tercio posterior un tanto escotado, la arista del margen con puntos impresos que dan aspecto de finamente dentellado y seditas escamosas cortas, a veces caducas; borde posterior con el margen cortamente interrumpido en la región preescutelar; superficie totalmente punteada, los puntos medianos e irregulares, sobre los bordes poco mayores y ocelados. Esternelo inerme. Escudete con puntuación pequeña, subrugosa a los costados. Elitro sin espacios costiformes ni estrías claramente definidas; la superficie subcoriácea, los puntos pequeños, irregularmente dispuestos y sobre la región proximal más finos y aglomerados; epipleura con el borde ventral marginado de seditas finas, cortas, arqueadas, salientes y bien evidentes. Metasternón con fino surco longitudinal medial; la superficie muy rasa y poco conspicuamente rugoso-punteada; región lateral rugoso-punteada y con seditas finas que dejan ver la superficie de implantación. Fémur I con la proyección dorsal del borde lateral en lóbulo triangulariforme agudo; la ventral en lóbulo redondeado; tibia con los dientes pequeños; tarso subigual en largo a la tibia, los artejos 2° a 4° cordiformes, el 5° más largo que el precedente; uñas pequeñas, la mayor arqueada y cortamente hendida en el ápice, la menor acodada. Tibia II con las quillitas angostas; tarso, sin uñas, poco más corto que la tibia, el 5° artejo más largo que el 1°, el borde ventral, proximalmente, con pequeño dentículo; uñas arqueadas, la mayor cortamente hendida en el ápice. Trocánter posterior inerme; tibia alargada, las quillitas obsoletas; tarso más corto que la tibia, el 1er. artejo bien más largo que el 2°, 5° subigual al 1° y con dentículo ventro-proximal.

Abdomen. – Esternito V más largo que el precedente, los I a V punteado-pilosos; esternito VI corto, sobre el borde anterior con impresión sulciforme marcada, el borde posterior con corta membrana medial y marginado por seditas doradas y salientes, superficie lateralmente rala y poco conspicuamente rugoso-punteada. Pigidio látero-distalmente apenas deprimido; superficie rugosa transversalmente y con seditas decumbentes blancas y dispersas, sobre el ápice distal doradas y erectas; en la depresión látero-distal con aspecto coriáceo; borde distal amplia y poco marcadamente arqueado. Genital (Figs. 1 y 2) con el falobase corto, semitubular, algo atenuado distalmente y en la región dorsal amplia y cortamente escotado; parámeros asimétricos, soldados: en norma lateral la mitad proximal como triángulo corto, con la mitad distal proyectada lateralmente como cuña de borde ventral corto y escasamente piloso; en norma dorsal con ambos parámeros alargados, atenuados distalmente, la mitad proximal deprimida centralmente y la distal lobuliforme y de ápice redondeado, el parámero izquierdo en la región lateral de la mitad distal, con un pequeño proceso dentiforme superior y otro más marcado inferior.

♀ – Difiere del ♂ en la coloración poco más sombría, uniforme a la región ventral de las patas; el clípeo con el borde obsoletamente aquillado; la superficie rugoso-punteada, en la frente los puntos poco más marcados; pronoto con el ángulo anterior aguzado y el posterior recto; élitro con escultura rasa, menos aparente; metasternón en el disco casi plano; tibia anterior con los dientes laterales más marcados, el tarso apenas ensanchado y poco aplanado; las uñas más grandes y con la mayor neta y cortamente hendida en el ápice; tarsos medio y posterior no engrosados, el 1er. artejo más largo que el 2°; el 5° artejo del tarso medio más largo que el 1°; el 5° artejo del tarso posterior subigual en largo al 1°; el resto y uñas muy similar al sexo opuesto; esternito VI alargado, de borde posterior arqueado, los cinco primeros esternitos muy similares a los del ♂ ; en el esternito VI la escultura es netamente rugoso-punteada y con sedas finas y salientes; pigidio con las seditas escamiformes blancas más ralas y las sedas doradas del ápice distal más largas y salientes.

Largo ♂ y ♀ : 10-12; ancho del pronoto: 3,8-5,1; ancho máximo: 5-6,5 mm aproximadamente.

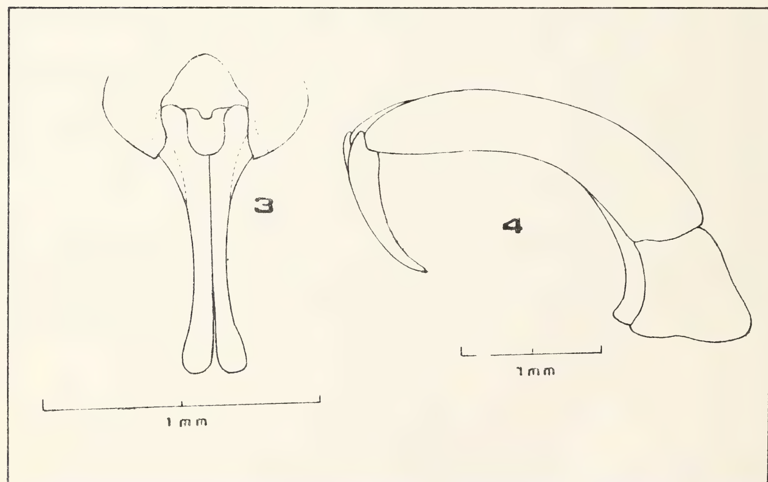
Ejemplares examinados y procedencia: 8 (5 ♂♂ y 3 ♀♀). SALTA: ♂ Holotipo y 2 ♂♂ Paratipos, departamento San Martín, Salvador Mazza (Pocitos), XI-53/I-60 (A. Martínez-coll.); ♀ Alotipo del mismo departamento, Dique Itiyuro, XII-70 (A. Martínez-coll.); 1 ♂ Paratipo y 1 ♀ Paratipo, departamento Orán, Río Pescado, III-72 (A. Martínez-coll.); 1 ♀ Paratipo, Senillosa (C. Bruch).

BOLIVIA: 1 ♂ Paratipo, departamento Santa Cruz, provincia Cordillera, Abapó, II-62 (H. y A. Martínez-coll.). Excepto el Paratipo ♀ de Senillosa, depositado en la colección entomológica de la División Entomología del Museo Argentino de Ciencias Naturales, el resto de los ejemplares en la colección Martínez, en custodia en el Instituto Entomológico de Salta.

Esta nueva especie es muy constante y salvo pequeñas variaciones de color, poco más oscuro o poco más claro y su tamaño entre 10 y 12 mm de largo, no ofrece, dentro del patrón descripto, otras diferencias. Por su aspecto se tiene que acercar a *L. chalceus* Banchard, de la que es próxima; pero detalles de escultura y ornamentación y, en especial de la epipleura elitral marginada con pilosidad, en *chalceus* glabra; forma de los parámeros del ♂ y área de distribución, las separan. Hasta el momento esta especie parece encontrarse en la región de las sierras sub-andinas del noroeste de Argentina, más específicamente en el extremo norte de los departamentos Orán y San Martín y en las proximidades de la frontera con Bolivia. De este último país conocemos un ejemplar capturado en el departamento de Santa Cruz, zona muy similar a la de Argentina de donde proceden la mayoría de los ejemplares estudiados. La ♀ Paratipo de la colección del Museo Argentino de Ciencias Naturales, procede de la localidad de "Senillosa", en la provincia de Salta, la que no hemos podido ubicar en los mapas consultados.

Dedicamos esta especie a la señora Juana P. Ramos de Martínez, esposa y madre respectivamente de los autores y como reconocimiento por la colaboración y ayuda que siempre nos presta.

Leucothyreus horacioi sp. nov.



Leucothyreus horacioi sp. nov. ♂

Fig. 3.– Parámeros, norma dorsal

Fig. 4.– Falobase y parámeros, norma lateral

DIAGNOSIS

De tamaño mediano a pequeño, alargado oval, ligeramente brillante, región dorsal con microscópicas escamitas en el borde lateral. Color castaño amarillento claro con sutura elitral generalmente oscurecida y esta tonalidad algo ampliada en las regiones escutelar y cuarto distal; pilosidad que cubre las diferentes partes del cuerpo más o menos dorada y las escamas de la región ventral pequeñas y grisáceas. Borde clipeal corto, en arco anteriormente subtruncado; superficie rugoso-punteada en el clípeo y dispersamente punteada en la frente y vértice. Pronoto dispersa e irregularmente punteado. Elitro en el disco con estrías rasas, desigualmente punteadas; región lateral con puntuación desordenada. Tarsos de todas las patas ensanchados: ♂ más, ♀ menos, decreciendo hacia el par posterior. Pigidio transversalmente rugoso, en la depresión látero-distal finamente coriáceo y cubierto con escamitas tupidas. En la región dorsal, entre la puntuación marcada, se nota otra puntuación fina y microscópica, visible con gran aumento.

DESCRIPCION

♂ – **Cabeza**: clípeo anteriormente subtruncado y con el borde cortamente reflejado en fina quillita; sutura clípeo-frontal fina y ligeramente oscurecida; frente bien convexa en el vértice; clípeo rugoso-punteado rasa y bastante irregularmente; frente punteada, los puntos ocelados, pequeños, a veces espaciados, otras formando acúmulos, normalmente hacia el vértice aproximados y más pequeños, especialmente en la región posterior. Ojo con el diámetro ántero-posterior más largo que el largo del clípeo. Región ventral en la maxila y en el bloque gálea-lacinia anteriormente con dos hendiduras poco profundas, transversales y rectas, la faz ventral con una quilla media angosta y chata y una otra lateral de arista inferior arqueada y marcada. Mentón con acúmulo circulariforme de sedas hirsutas. Antena de 10 artejos.

Tórax. – Pronoto como el doble de ancho que largo, ángulo anterior casi recto; ángulo posterior ligeramente obtuso; borde lateral en arco amplio, casi rectamente convergente por detrás; superficie irregular y dispersamente punteada, los puntos pequeños, ocelados y no en todos los ejemplares, con una cortísima y microscópica sedita. Esternelo inerme. Escudete dispersamente punteado, los puntos pequeños, ocelados e irregulares. Elitro aproximadamente como 1/3 más largo que la suma de cabeza y pronoto; superficie sin estrías ni interespacios claros, en algunos individuos pueden notarse 2 ó 3 elevaciones costiformes longitudinales irregulares y poco marcadas, que desaparecen por detrás, los puntos ocelados a veces formando hileras longitudinales difusas y desiguales, que pueden ser coalescentes; epipleura en el cuarto proximal con microscópicas seditas sólo apreciables con aumento y según la incidencia de la luz. Metasternón con fino surco medial longitudinal; superficie irregular, punteada, los puntos con seditas cortas; hacia la región lateral muy rasamente rugoso-punteado y con seditas decumbentes espaciadas. Fémur I lateral y anteriormente con proceso lobuliforme pequeño, ancho y poco saliente; tibia con los dientes pequeños en el tercio distal; tarso más largo que la tibia, el 2° artejo el más largo de todos; uñas pequeñas, la mayor cortamente hendida en el ápice. Tibia media con las quillitas del borde lateral poco marcadas; tarso, con uñas, subigual en largo a la tibia, el 5° artejo subigual al 1° y en la faz ventral con pequeño dentículo basal; uñas falciformes, poco arqueadas, la mayor cortamente hendida en el ápice. Trocánter posterior inerme; tibia con las quillitas poco indicadas; tarso más corto que la tibia, los artejos y uñas similares a los del par medio, pero con el 1er. artejo sensiblemente más largo que el 2°.

Abdomen. – Esternito V muy largo medialmente, tanto como los III y IV sumados; esternito VI con el borde posterior truncado; la superficie de todos rugoso-punteada, tornándose rugosa lateralmente y con seditas escamiformes pequeñas, que se pierden hacia el medio; el esternito VI sobre el borde posterior con seditas finas y salientes. Pigidio con arrugas transversales impresas, lateralmente con escamitas ralas y en el ápice distal con sedas finas y salientes. Genital (Figs. 3 - 4) con el falobase arqueado en forma de media caña, atenuado distalmente y en la región dorsal con pequeña escotadura subojival cubierta por membrana; parámeros simétricos, angostos, libres, como poco más de 1/3 del largo del falobase: en norma dorsal algo arqueados lateral y en el 1/5 distal ligeramente espatuliformes; en norma lateral arqueados, cuneiformes y aguzados, la faz ventral con pilosidad fina y saliente.

♀ – Borde clipeal regularmente circulariforme y obsoletamente marginado; la escultura del clípeo más marcadamente rugosa y la frente y vértice más rasa y ralamente punteada; tarso anterior con los artejos 2° a 4° un poco ensanchados y la suela plantar menos tupida; uña mayor con la escotadura distal más amplia, pero también corta; tibia media con las quillitas más netas, el tarso menos ensanchado, el 5° artejo con diente en la mitad basal del borde ventral; tibia posterior con las quillitas poco indicadas, pero el tarso y uñas parecidos a los precedentes.

♂ y ♀ – Largo: 9,5-11; ancho del pronoto: 4,6-5; ancho máximo: 5,3-5,8 mm aproximadamente.

Ejemplares examinados y procedencia: 5 (4 ♂♂ y 1 ♀). JUJUY: ciudad y Banda de los Perales, XII-48/II-49/XI-49/I-50/I-51 (A. F. Prosen, J.P.R. de y A. Martínez - coll.). ♂ Holotipo, ♀ Alotipo y 3 Paratipos ♂♂ en la colección Martínez, en custodia en el Instituto Entomológico de Salta.

Esta especie, por su aspecto y coloración, es fácilmente separable de todas las encontradas en Argentina y también en Bolivia. Se podría acercar a *L. occipitalis* Ohaus, de la que es muy próxima y con colorido parecido y del que sólo conocemos el ♂, pero el vértice de la cabeza, concolor al resto de esa región, puntuación del élitro que, aunque desordenada, mucho más neta; la distinta forma del 1er. artejo del tarso anterior, lo mismo que los 1° y 2° artejos del tarso medio; relación de los esternitos III y IV con respecto al V; el VI sin membrana posterior evidente y forma y tamaño de los parámeros del genital, que en la nueva especie son muy finos, con el ápice en norma dorsal ensanchado en espátula y, la relación con el falobase de 1/3 y no 1/4 o menos, como lo es en *occipitalis,* las reconocen.

Dedicamos esta especie a Horacio, hijo de uno y hermano del otro de los autores de este trabajo, por la colaboración que nos presta en forma de material y durante las salidas a campo.

SERIE II - CIENCIA APLICADA Nº 47

ISSN 0037-8437

ACERCA DE LAS PRECIPITACIONES MENSUALES EN LA PAMPA HUMEDA

Por

EMILIO L. DIAZ

RESUMEN

Se estudian las anomalías de las lluvias mensuales en la Pampa Húmeda en relación con los ciclos undecenales del Sol, clasificados en (A) y (B) según la distribución de la polaridad magnética en los grupos de manchas y tomando en cuenta las épocas cálida y fresca del año. Se han computado ecuaciones lineales de regresión múltiple para expresar dichas anomalías en función de los apartamientos respecto de la normal de: la temperatura del aire en el Brasil austral, del gradiente de la presión a lo largo de la costa argentina, de la presión en la depresión térmica del Noroeste, y en el borde oriental del anticiclón del Pacífico, siendo el coeficiente de determinación más alto (0,47) el correspondiente a los meses cálidos de los años (A). Se hacen algunas referencias a las ecuaciones de regresión de las precipitaciones anuales ($R^2(A) = 0,65$ y $R^2(B) = 0,50$) así como a la variabilidad de las lluvias. Se analizan también las vinculaciones con las lluvias en Montevideo.

ABSTRACT

Monthly rain anomalies in Argentina's Pampa Húmeda are here studied in relation to eleven years solar cycles classified (A) and (B) accordingly to magnetic polarity distribution in sunspots groups, and taking into account the warm and cool halves of the year. Multiple linear regression equations have been computed to express such anomalies as a function of departures from normal of: air temperature in Southern Brazil, pressure gradient alongside the Argentine coast, pressure in the Northwest thermic low, and pressure at the Eastern side of the Pacific anticyclone; determination coefficient being highest (0,47) for warm months of (A) years. Some references to annual rains regression equations ($R^2(A) = 0,65$ and $R^2(B) = 0,50$) are made as well as for rains variability. Relations to Montevideo's precipitation are also analysed.

En publicaciones anteriores (ver Bibliografía) hemos estudiado las precipitaciones en la Pampa Húmeda en relación con los ciclos undecenales del Sol, clasificados en (A) y (B) en función de la distribución de la polaridad magnética en los grupos de manchas, considerando principalmente las lluvias anuales.

En el presente artículo analizaremos en particular las lluvias mensuales, aún cuando agregando algunas acotaciones sobre las anuales, que nos parecen útiles. En cuanto a las causas físicas que justifican el empleo de las variables que mencionaremos más abajo, ellas se han señalado en los trabajos referidos.

En el orden anual las precipitaciones en la Pampa Húmeda pueden expresarse mediante las siguientes ecuaciones de regresión (para las cuales se adoptó una forma lineal sin que ello implique que esta sea la realidad vincular) computadas en base a las observaciones del lapso 1899-1974:

Años (A) X_1 (mm) $= -69\,X_2 + 151\,X_3 - 49\,X_4 - 69\,X_5$ $R^2 = 0{,}653$ $N = 34$

Años (B) X_1 (mm) $= -94\,X_2 + 132\,X_3 + 12\,X_4 - 35\,X_5$ $R^2 = 0{,}504$ $N = 44$

siendo X_1: anomalías de las precipitaciones en la Pampa Húmeda (promedio de Buenos Aires, Concordia y Córdoba);

X_2: diferencia entre las anomalías de la presión en la zona de Buenos Aires (promedio de Buenos Aires, Montevideo y Bahía Blanca) y las de Atlántico Sudoeste (promedio de Trelew y Malvinas);

X_3: anomalías de la temperatura del aire en la región austral del Brasil (promedio de Río de Janeiro, Sao Paulo y Curitiba);

X_4: anomalías de la presión en Salta;

X_5: anomalías de la presión en Punta Galera.

Como se ve, el porcentaje de lluvias computado por las ecuaciones es mayor (65%) durante los años de los ciclos (A) que durante los años (B), (50%).

En cuanto a la variabilidad de las lluvias anuales, es también más grande en los años (A) que en los (B), con desvíos cuadráticos medios de ± 205 mm y de ± 156 mm respectivamente.

Anotemos que Montevideo acusa esta misma circunstancia. Si se comparan las lluvias anuales en la Pampa Húmeda, Buenos Aires y Montevideo se tiene (1883-1960, excluídos 1931-1940):

DESVIOS CUADRATICOS MEDIOS

	N (años)	Pampa Húmeda	Buenos Aires	Montevideo
Años (A)	32	± 189 mm	± 296 mm	± 371 mm*
Años (B)	36	± 156 mm	± 203 mm	± 203 mm

La correlación entre las precipitaciones anuales en Buenos Aires y en Montevideo es mayor en los años (A) ($r^2 = 0{,}73$) que en los (B) ($r^2 = 0{,}51$). Lo mismo vale para con la Pampa Húmeda, con 0,55 y 0,51 en cada caso.

En cuanto a las precipitaciones mensuales, la correlación Buenos Aires-Montevideo es (r^2):

	Octubre-marzo	N (meses)	Abril-septiembre	N (meses)
Ciclos (A) (impares)	0,34	57	0,72	60
Ciclos (B) (pares)	0,58	60	0,47	60
Ciclos (A) y (B)	0,46	117	0,64	120

(*) En 1914 se anotaron 2400 mm de lluvia en Montevideo, si se omite dicho año el desvío cuadrático medio resulta de ± 278 mm.

La vinculación Buenos Aires-Montevideo, respecto de las anomalías mensuales en las lluvias es, en conjunto, más estrecha en la época fresca del año (abril-septiembre) que en la cálida (octubre-marzo), presumiblemente como consecuencia de las características de la circulación atmosférica sobre el Río de la Plata en una y otra época del año.

La suma de lo expresado apunta a la similitud meteorológica de la Banda Oriental con la Pampa Húmeda.

Volviendo a las anomalías de las lluvias en la Pampa Húmeda, señalemos que las correlaciones obtenidas en el orden anual vuelven a manifestarse en el mensual y así tenemos los siguientes coeficientes de correlación directa (r) en función del ciclo solar:

Av. Mens. LLuv. P. Húmeda con:	Meses de ciclos (A)	N (meses)	Meses de ciclos (B)	N (meses)
An. Grd. PP Z. B.As. - Atl. SO	–0,07	138	–0,01	120
An. TT Río, S. Paulo, Curit.	+0,48	138	+0,32	120
An. PP Salta	–0,40	138	–0,32	120
An. PP P. Galera	–0,23	138	–0,11	120

En la Figura 1 se han graficado las medias móviles de tres meses de las diferencias entre los promedios mensuales pertenecientes a los ciclos (A) y (B), tanto de las precipitaciones en la Pampa Húmeda como de las temperaturas del aire en el sur del Brasil y de la presión atmosférica en Salta (tomada como indicativa de lo que ocurre en la depresión térmica del Noroeste), que son las variables con más elevada correlación. En la figura puede verse el paralelismo (u oposición) de los trazados.

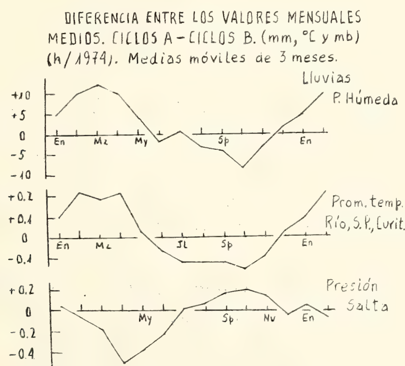


FIGURA 1

Se exhibe allí, en adición a lo ya explicado en trabajos anteriores respecto de las precipitaciones en la Pampa Húmeda, la asociación entre las temperaturas en el sur del Brasil y los ciclos solares, de manera tal que los ciclos (A) son algo más cálidos que los (B) durante el primer semestre del año y más frescos en el segundo. En cuanto a Salta (y presumiblemente en la depresión térmica) la presión, en el primer semestre de los ciclos (A) es más baja que en los (B) y, a la inversa, más alta en el segundo semestre.

Adicionalmente, como veremos más adelante, la vinculación entre las precipitaciones y las variables terrestres alcanza su más pronunciado valor en la mitad cálida del año, cuando la altura del Sol es mayor.

La variabilidad promedio de las lluvias mensuales en la Pampa Húmeda (1889-1980), expresada en porcentaje de los desvíos cuadráticos respecto de la media del mes, es mayor en la época fresca del año (± 61 %) que en la cálida (± 43 %). La variabilidad mensual en el segundo semestre de los años (A) (± 55 %) es más alta que en los (B) (± 48 %). Durante el tramo de actividad solar creciente (años 0 a 4° de los ciclos) los meses (A) son algo más variables que los (B); igual cosa ocurre en el segundo semestre del tramo decreciente (años 5° a 10°).

Es posible, teniendo en cuenta los datos expuestos, pensar en variaciones en el proceso de recomposición estacional de la estructura térmica y eléctrica de la atmósfera.

La correlación directa de las lluvias con las variables aquí estudiadas, correspondiente a meses calendarios clasificados en épocas del año (N = 60 meses en cada caso), se indica en el cuadro que sigue con sus coeficientes de determinación (r^2):

An. Mens. LLv. P. Húmeda con:	Meses de años (A)		Meses de años (B)	
	Oct. - mzo.	Abr. - sept.	Oct. - mzo.	Abr. - sept.
An. Mens. Grd. PP Z. B.As. – Atl. SO	0,053	0,090	0,000	0,000
An. Mens. TT Río, SP., Curit.	0,410	0,144	0,194	0,044
An. Mens. PP Salta	0,292	0,116	0,194	0,073
An. Mens. PP P. Galera	0,022	0,078	0.048	0,002

El cálculo de las ecuaciones de regresión múltiple destinadas a expresar las anomalías mensuales de las lluvias en función de las anomalías de las otras variables, obedece a un concepto causal similar al de las anomalías anuales, con una diferencia: en los meses cálidos de los ciclos (A) la corrrelación de las lluvias con el gradiente meridional en la costa atlántica es ligeramente positiva ($r^2 = 0{,}05$), en divergencia con lo generalmente computado.

El cálculo de regresión múltiple para expresar las lluvias en la Pampa Húmeda en base a las otras variables ya mencionadas, proporciona las siguientes ecuaciones para las épocas caliente y fresca del año:

Meses (A) Oct. - mzo. $X'_1 \text{ (mm)} = 1{,}7\, X'_2 + 24{,}0\, X'_3 - 7{,}0\, X'_4 - 2{,}3\, X'_5$

$R^2 = 0{,}472 \quad N = 69$ meses

Meses (A) Abr. - sept. $X'_1 \text{ (mm)} = -7{,}4\, X'_2 + 14{,}4\, X'_3 - 2{,}2\, X'_4 - 0{,}8\, X'_5$

$R^2 = 0{,}281 \quad N = 69$ meses

Meses (B) Oct. - mzo. $X'_1 \text{ (mm)} = -4{,}7\, X'_2 + 16{,}0\, X'_3 - 11{,}1\, X'_4 - 0{,}2\, X'_5$

$R^2 = 0{,}298 \quad N = 59$ meses

Meses (B) Abr. - sept. $X'_1 \text{ (mm)} = -1{,}5\, X'_2 + 1{,}0\, X'_3 - 7{,}5\, X'_4 + 4{,}0\, X'_5$

$R^2 = 0{,}126 \quad N = 59$ meses

siendo las variables las mismas que las empleadas en el orden anual pero referidas ahora al orden mensual (tilde).

La causa de la diferencia entre los coeficientes de determinación múltiple de los meses cálidos de los ciclos (A) (0,47) y los frescos de los (B) (0,13), parece residir en un menor control ejercido por las temperaturas en el sur del Brasil sobre las precipitaciones en la Pampa Húmeda (la contribución de esta variable pasa de 0,33 en el primer caso a 0,007 en el segundo). El aparente efecto positivo de las anomalías de la presión en Punta Galera, en los meses (B) frescos es, como en otros casos, el resultado del método usado para calcular la ecuación y no representa un hecho físico (la correlación directa es ligeramente negativa).

A nivel mensual el porcentaje del total de lluvias controlado por las variables independientes es menor que en el orden anual; tal vez el mayor lapso que significa el año respecto del mes, frente a terceros factores actuantes, tienda a reducir su impacto de oscurecimiento de las correlaciones existentes.

En la Figura 2 se ha señalado, en porcientos, la contribución de los diferentes agentes meteorológicos, aquí tomados en cuenta, al volumen de agua caída en la Pampa Húmeda. Las líneas llenas simbolizan un 5% cada una, habiéndose redondeado las cifras a los fines del dibujo; las líneas de trazos indican contribuciones menores del 1%, en tanto que las de puntos acusan los vínculos virtuales

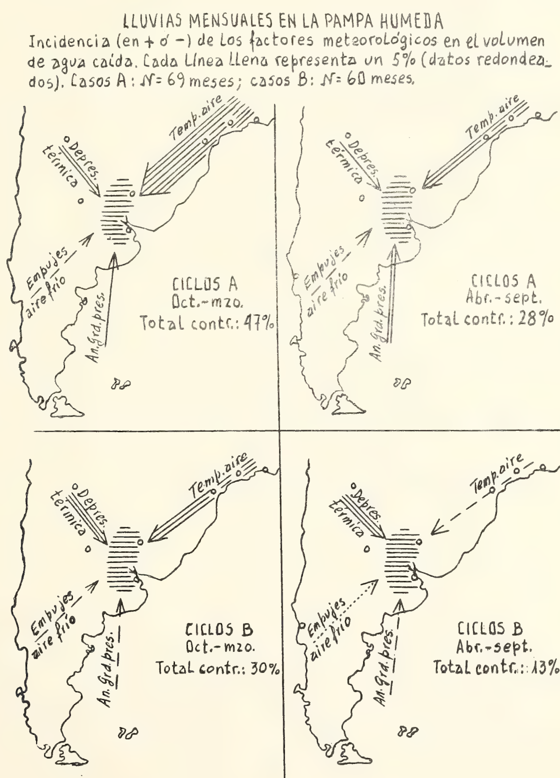


FIGURA 2

Resumiendo lo investigado, podríamos decir que en el orden mensual el cálculo muestra como dominantes, en el control que ejercen sobre las precipitaciones en la Pampa Húmeda, a la temperatura (y por supuesto a la calidad) del aire que fluye desde el Brasil, así como a las variaciones en la depresión térmica del Noroeste (en razón de su incidencia sobre la circulación atmosférica en la zona mesopotámica y vecindades).

En el orden anual, en cambio, los elementos más importantes son el aire que viene del sur brasileño, y el gradiente meridional de la presión en las cercanías de la costa atlántica argentina. Ello parecería señalar la mayor incidencia del factor planetario en la instancia anual, excediendo a la circunstancia regional (la depresión térmica).

BIBLIOGRAFIA

DIAZ, Emilio L. "Lluvias y temperaturas relacionadas con los ciclos undecenales del Sol clasificados según polaridad de las manchas", Anales de la Sociedad Científica Argentina, enero-marzo de 1974.

DIAZ, Emilio L., "Lluvias y temperaturas asociadas con los ciclos undecenales del Sol considerados según la polaridad de las manchas", Anales de la Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires, 1976.

DIAZ, Emilio L., "Sobre las lluvias en la Pampa Húmeda y otras referencias", Meteorológica, Vol. VIII/IX, págs. 147-156, 1977/1978, Centro Argentino de Meteorólogos.

SERIE II - CIENCIA APLICADA N° 47 ISSN 0037-8437

TRANSFORMACIONES APLICABLES A DATOS PLUVIOMETRICOS

Por

Norma M. Cantatore de Frank[1]

RESUMEN

En este trabajo se presenta y discute un proceso para encontrar las transformaciones adecuadas aplicables a datos pluviométricos, pudiéndose llegar con los datos transformados a una distribución normal como consecuencia de la estabilización y reducción de la variabilidad.

Las transformaciones aquí indicadas, utilizan solamente los totales mensuales referentes a la incidencia de la lluvia y son obtenidos a través de la relación encontrada para cada mes, entre las "varianzas y medias progresivas" correspondientes a los sucesivos años del período considerado.

Este método o "técnica conducida", como se verá, presenta ventajas en relación a los que utilizan transformaciones empíricas; por el hecho de presentar media reconvertida más próxima a la media real de los datos, coeficiente de variación de magnitud media, buen ajuste respecto a la normal y estadarización de la magnitud de clase para la distribución de frecuencias a ser utilizada en el test de ajustamiento.

SUMMARY

It is presented and sicussed in this work a process leading to find the due transformations applied to rain measurement information, being able to reach a normal distribution with the so transformed data as a consequence of the establishment and reduction of variability.

The transformations herely pointed ont, use only the monthly totals referred to the frequency of rainfall and are abtained through the relation found for each month among the progressive variances and means corresponding to the succesive years of the concerning period.

This method, method or guided technique, present certain advantages in relation to those using empiric transformations, for the mere fact of presenting a changed mean nearest magnitude mean, a right adjustement towards the normal and a standarization in the election of the class amplitude for the distribution of frecuences to be used in the adjustement test.

1. INTRODUCCION

Las transformaciones utilizadas para datos pluviométricos, a fin de obtener una distribución aproximadamente normal, han sido obtenidos frecuentemente por procesos de tanteos o basados en informaciones de literatura referentes a trabajos efectuados en otros lugares. Una transformación muy usada para datos pluviométricos es la transformación logarítmica, expresada por los lo-

[1] Ingeniera Agrónoma. Profesora Titular de Biometría, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires. Avenida Chorroarín 280. Código Postal 1427.

garitmos naturales o decimales de los datos cuando no hay ceros, o caso contrario, por el logaritmo de los datos más una constante. En este caso la elección del valor de constante dependerá de la posterior verificación del ajustamiento a los datos para que la transformación sea considerada satisfactoria.

AMARAL y MOTA (1976), sugieren una transformación del tipo Y = log (X + b/a), donde a y b son los coeficientes de la ecuación de regresión lineal $\sigma_x = ax + b$, siendo σ_x la desviación estándar relativa a los meses y X es la media de las precipitaciones mensuales. GODOY y NOGUEIRA (1961), mostraron que la transformación Y = log (X + 5), era preferible a la transformación obtenida a través del proceso que conducía a Y = log (X + 36).

Una verificación que se puede hacer, a través de la revisión bibliogjráfica, es que se usaron transformaciones variables, fueran o no datos pluviométricos, las cuales se limitan a la utilización de manera genérica de las transformaciones sugeridas por BARTHETT (1936; 37; 47), BEALL (1942), CURTISS (1943), FRASER (1967).

En este trabajo, se intenta mostrar que las transformaciones se deben encontrar a partir de las observaciones por una metodología propia, como la que se analiza referente a datos pluviométricos. Para ello se llega a una transformación que presenta ventajas sobre el uso de la transformación log (X + cte.). Además, para su determinación son suficiente los totales referentes a las precipitaciones mensuales, lo cual desde el punto de vista práctico es de gran importancia, dada la dificultad en lograr información diaria a través de un período largo de tiempo.

2. MATERIAL Y METODOS

Los datos utilizados se refieren a totales mensuales de lluvia de dos meses: abril y junio, registrados en un establecimiento agropecuario de la provincia de Santa Fe, durante el período 1913-1979.

El método utilizado consistió en una adaptación del propuesto por BARTHETT (1947) y que usa la relación entre varianza y media a través de la ecuación $Y = aX^2 + bX + c$; donde Y representa la varianza y X la media. La obtención de los coeficientes a, b y c de la ecuación tiene por finalidad la determinación de la integral:

$$g(X) = \int \frac{c\,dx}{\sqrt{aX^2 + bX + c}}$$

que dará la transformación a ser utilizada.

Así, siendo:

$$g(X) = \frac{c}{\sqrt{a}} \ln \left(2aX + b + 2\sqrt{a}\sqrt{aX^2 + bX + c}\right) \qquad (1.1)$$

para $a > 0$; y

$$g(X) = \frac{c}{\sqrt{-a}} \operatorname{arc\,sen} \left(\frac{-2aX - b}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \qquad (1.2)$$

para $a < 0$.

Como en este trabajo no será utilizada la ecuación (1.2), no se darán mayores detalles sobre la misma.

A continuación, usando los datos transformados, se calcularon la media, la varianza y el coeficiente de variación. Se usó también la transformación inversa para la reconversión de la media de los datos originales y determinación de los intervalos de confianza al nivel del 95% de probabilidad.

Además de eso, los datos transformados fueron agrupados en clases de amplitudes iguales a la mitad de las respectivas desviaciones estandar para cada mes estudiado.

La comparación de esas distribuciones con la distribución normal se verificó por la técnica de ji-cuadrado.

Finalmente, se realizó el análisis de varianza de la regresión a tarvés del método de polinomios ortogonales hasta el 4° grado.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Como no se disponía de las varianzas mensuales fue necesario adoptar el método propuesto por BARTHETT, introduciendo el uso de medias aritméticas progresivas y varianzas progresivas. Este estudio se realizó para los meses de abril y junio, los cuales presentaron mayores coeficientes de variación y cuyas distribuciones fueron las de mayor discrepancia con la normal.

La relación de dependencia entre varianza y media está dada por la ecuación:

$$Y = aX^2 + bX$$

donde c = 0, debido a la naturaleza de los datos (valores no negativos). La ecuación (1.1), puede ser simplificada, resultando:

$$g(X) = \frac{2c}{\sqrt{a}} \ln(\sqrt{aX + b} + \sqrt{aX})$$

tomando

$$g(X) = \ln \sqrt{aX + b} + \sqrt{aX}, \quad \text{se tiene: } \frac{2c}{a} = 1;$$

como

$$\sigma_g^2 = c^2$$

se puede continuar que:

$$\sigma_g^2 = 0{,}25\, a$$

Cuando se toma:

$$g(X) = \log(\sqrt{aX + b} + \sqrt{aX}) \qquad (1.3)$$

se tiene:

$$\frac{2c \ln 10}{a} = 1$$

Por lo tanto:

$$\sigma_g^2 = 0{,}04715a$$

Es importante destacar que en el caso de que b sea negativo, se deberá usar la expresión:

$$g(X) = \log(\sqrt{aX - b} + \sqrt{aX}) \qquad (1.4)$$

por motivos obvios; lo que fue necesario para el mes de abril.

Para los meses de abril y junio, se obtuvieron respectivamente las siguientes ecuaciones de transformación:

$$g(X) = \log(\sqrt{2{,}9373X + 140{,}4385} + \sqrt{2{,}9373X}) \qquad (1.5)$$

$$g(X) = \log(\sqrt{0{,}3572X + 29{,}1579} + \sqrt{0{,}3572X}) \qquad (1.6)$$

Los cuadros 1.2 y 1.3 muestran las medias progresivas (X) y las varianzas progresivas (Y), como así también los coeficientes a y b de la ecuación:

$$Y = aX^2 + bX$$

CUADRO 1.1.

Datos pluviométricos (mm.), registrados en un establecimiento agropecuario de la provincia de Santa Fe. Meses de abril y junio; período 1913-1979.

Año	Abril	Junio	Año	Abril	Junio	Año	Abril	Junio
1913	12,0	40,6	35	40,1	2,9	57	26,1	0,0
14	212,9	19,7	36	31,0	10,5	58	111,5	30,6
15	25,7	50,5	37	5,5	40,0	59	36,5	27,4
16	40,8	19,4	38	99,5	44,0	1960	203,6	0,0
17	82,1	7,6	39	53,0	9,0	61	52,0	10,6
18	74,0	5,1	1940	75,2	8,0	62	34,3	27,0
19	25,1	8,3	41	43,5	48,4	63	30,7	1,6
1920	16,2	0,4	42	75,0	0,0	64	16,3	18,5
21	147,5	20,0	43	54,7	63,1	65	111,9	64,2
22	69,0	3,0	44	72,0	4,0	66	42,0	1,4
23	50,6	11,5	45	43,5	27,0	67	30,5	14,2
24	110,6	28,1	46	160,4	11,6	68	39,0	14,5
25	64,3	0,0	47	16,2	0,0	69	39,1	89,4
26	4,0	0,5	48	38,2	35,5	1970	80,1	44,2
27	16,0	16,5	49	155,8	146,4	71	27,8	38,7
28	105,0	146,5	1950	28,3	7,0	72	113,2	0,0
29	24,5	25,5	51	50,2	74,3	73	96,5	27,7
1930	56,0	101,0	52	38,1	27,8	74	34,0	17,6
31	43,5	0,5	53	21,7	59,5	75	23,6	0,0
32	98,0	7,0	54	122,0	1,5	76	110,2	14,6
33	71,5	55,8	55	4,1	7,3	77	14,7	6,4
34	36,5	96,0	56	8,8	5,2	78	76,0	12,1
	—	—		—	—	79	108,3	64,3

CUADRO 1.2.

Medias progresivas y varianzas progresivas referentes a los datos pluviométricos del cuadro 1.1. mes de abril y valores de los coeficientes a y b de la ecuación $Y = aX^2 + bX$.

Medias progresivas X	Varianzas progresivas Y	Medias progresivas X	Varianzas progresivas Y
112,45	20.180,40	61,87	2.152,95
83,53	12.598,70	61,21	2.107,00
72,85	8.855,68	63,77	2.290,28
74,70	6.658,87	62,83	2.261,48
74,58	5.327,18	62,51	2.206,06
67,51	4.789,11	61,90	2.164,40
61,10	4.434,10	60,92	2.149,70
70,70	4.709,28	62,37	2.186,10
70,53	4.186,31	61,02	2.213,02
68,72	3.803,79	59,83	2.223,53
72,21	3.604,16	59,08	2.198,28
71,60	3.308,63	60,22	2.209,16
66,77	3.380,53	59,72	2.173,11

CUADRO 1.2. (Continuación)

Medias progresivas X	Varianzas progresivas Y	Medias progresivas X	Varianzas progresivas Y
63,39	3,310,91	62,71	2.558,17
65,99	3.198,41	62,50	2.507,22
63,55	3.099,76	61,93	2.471,95
63,13	2.920,58	61,32	2.441,64
62,09	2.778,61	60,45	2.432,74
63,89	2.696,82	61,42	2.435,89
64,25	2.564,74	61,06	2.396,92
62,99	2.477,62	60,51	2.369,52
62,00	2.387,78	60,12	2.334,69
60,70	2.323,99	59,76	2.300,76
58,50	2.349,06	60,11	2.267,53
60,07	2.319,76	59,56	2.246,13
59,81	2.232,40	60,45	2.256,01
60,36	2.158,17	61,04	2.239,71
59,78	2.090,90	60,61	2.214,79
60,29	2.026,52	60,02	2.200,81
60,11	1.959,97	60,80	2.205,22
60,48	1.901,17	60,10	2.203,46
59,96	1.850,49	60,34	2.173,40
63,21	2.153,13	61,05	2.174,80

a = 2,9373 ; b = –140,4385

CUADRO 1.3.

Medias progresivas y varianzas progresivas referentes a los datos pluviométricos del cuadro 1.1. mes de junio y valores de los coeficientes a y b de la ecuación $Y = aX^2 + bX$

Medias progresivas X	Varianzas progresivas Y	Medias progresivas X	Varianzas progresivas Y
30,15	218,40	26,63	1.105,80
36,93	247,24	26,88	1.076,39
32,55	241,68	30,11	1.432,61
27,56	305,76	29,50	1.407,94
23,82	328,69	30,65	1.422,35
21,60	308,30	30,58	1.836,09
18,95	320,44	31,28	1.371,84
19,07	280,51	30,57	1.359,50
17,46	215,15	30,03	1.339,72
16,92	250,87	29,47	1.322,58
17,85	238,48	28,81	1.311,81
16,48	243,12	28,85	1.282,73
15,34	242,65	28,82	1.254,89
15,41	225,41	28,22	1.245,49
23,61	1.284,36	27,86	1.225,88
23,72	1.204,30	27,84	1.200,88
28,00	1,465,27	27,33	1.190,36
26,56	1.423,70	27,16	1.168,52
25,59	1.367,90	27,86	1.171,94

CUADRO 1.3. (Continuación)

Medias progresivas X	Varianzas progresivas Y	Medias progresivas X	Varianzas progresivas Y
27,02	1.392,98	27,37	1.162,79
30,16	1.495,29	27,13	1.144,41
28,97	1.459,63	26,90	1.126,45
28,20	1.410,39	28,00	1.174,86
28,68	1.357,19	28,28	1.158,77
29,27	1.311,93	28,45	1.140,64
28,51	1.276,68	27,98	1.134,80
27,78	1.244,43	27,98	1.115,89
28,49	1.214,64	27,81	1.099,33
27,54	1.199,82	27,37	1.093,87
28,69	1.200,61	27,17	1.079,06
27,92	1.180,93	26,85	1.068,83
27,89	1.144,05	26,62	1.055,68
27,41	1.117,19	27,19	1.060,87

a = 0,3572 ; b = 29,1579

Los cuadros 1.4 y 1.5 presentan los datos transformados con las respectivas medias, medias reconvertidas, varianzas, coeficientes de variación e intervalos de confianza al nivel del 95% de probabilidad.

CUADRO 1.4.

Datos transformados referentes a los totales mensuales de lluvias del cuadro 1.1; mes de abril.

Año	g(X)	Año	g(X)	Año	g(X)	Año	g(X)
1913	1,2831	1930	1,4812	1947	1,3140	1964	1,3147
14	1,7216	31	1,4421	48	1,4230	65	1,5997
15	1,3688	32	1,5758	49	1,6613	66	1,4369
16	1,4326	33	1,5212	1950	1,3814	67	1,3914
17	1,5448	34	1,4164	51	1,4640	68	1,4260
18	1,5270	35	1,4301	52	1,4226	69	1,4264
19	1,3658	36	1,3937	53	1,3447	1970	1,5406
1920	1,3140	37	1,2183	54	1,6155	71	1,3791
21	1,6509	38	1,5786	55	1,1991	72	1,6018
22	1,5133	39	1,4725	56	1,2547	73	1,5731
23	1,4652	1940	1,5298	57	1,3708	74	1,4064
24	1,5976	41	1,4421	58	1,5991	75	1,3581
25	1,5036	42	1,5293	59	1,4164	76	1,5969
26	1,1976	43	1,4775	1960	1,7128	77	1,3036
27	1,3127	44	1,5224	61	1,4695	78	1,5316
28	1,5882	45	1,4421	62	1,4076	1979	1,5938
29	1,3628	46	1,6784	63	1,3923	—	—

Media de g = 1,4603
Media reconvertida = 49,05 mm.
Varianza de g = 0,0148
Coeficiente de variabilidad de g = 8,3%
Intervalo de confianza (95%): 1,4309 – 1,4897
Intervalo de confianza reconvertido (95%) : 40,4 mm. – 59,1 mm.

Se destaca que el coeficiente de variación de abril, que era del 75%, bajó al 8,3% y el de junio, que era de 119,8% bajó al 13,4%.

CUADRO 1.5.

Datos transformados referentes a los totales mensuales de lluvias del cuadro 1.1; mes de junio

Año	g(X)	Año	g(X)	Año	g(X)	Año	g(X)
1913	1,0176	1930	1,1487	1947	0,7323	1964	0,9320
14	0,9379	31	0,7663	48	1,0012	65	1,0794
15	1,0459	32	0,8578	49	1,2110	66	0,7890
16	0,9364	33	1,0595	1950	0,8578	67	0,9086
17	0,8269	34	1,1405	51	1,1008	68	0,9103
18	0,8398	35	0,8137	52	0,9732	69	1,1292
19	0,8686	36	0,8849	53	1,0685	1970	1,0284
1920	0,7627	37	1,0158	54	0,7910	71	1,0117
21	0,9394	38	1,0278	55	0,8603	72	0,7323
22	0,8151	39	0,8740	56	0,8408	73	0,9728
23	0,8917	1940	0,8662	57	0,7323	74	0,9274
24	0,9744	41	1,0403	58	0,9839	75	0,7323
25	0,7323	42	0,7323	59	0,9716	76	0,9109
26	0,7663	43	1,0769	1960	0,7323	77	0,8524
27	0,9215	44	0,8277	61	0,8856	78	0,8957
28	1,2111	45	0,9701	62	0,9701	1979	1,0796
29	0,9639	46	0,8924	63	0,7929	––	––

Media de g = 0,9236
Media reconvertida = 16,91 mm.
Varianza de g = 0,0154
Coeficiente de variabilidad de g = 13,4%
Intervalo de confianza (95%) : 0,8936 – 0,9536
Intervalo de confianza reconvertido (95%) : 11,9 mm. – 23,1 mm.

Los cuadros 1.6 y 1.7 muestran las distribuciones de frecuencias para los datos transformados, con amplitud de clase igual a la mitad de la desviación estándar. En los cuadros mencionados también se indican las frecuencias esperadas, de acuerdo con la curva normal ajustada y los valores de χ^2 del test de ajustamiento realizado. Para abril, el valor de χ^2 fue igual a 2,78 y para junio χ^2 igual a 1,36; los cuales comparados con el valor crítico χ^2_t igual a 9,49 para $\alpha = 0,05$ y 4 grados de libertad, indica en ambos casos un buen ajuste.

El análisis de regresión con los datos transformados se presenta en los cuadros 1.8 y 1.9; se verifica, por los resultados no significativos encontrados al nivel de significación (α = 0,05) utilizado, que ningún polinomio hasta el cuarto grado se ajusta satisfactoriamente a los datos.

CUADRO 1.6.

Distribución de frecuencias referente a los datos transformados de los totales de lluvia del cuadro 1.1; mes de abril.

Clase	Frecuencias observadas	Frecuencias esperadas
< 1,2280	3	1,55
1,2280 – 1,2889	2	3,77
1,2889 – 1,3498	6	6,84
1,3498 – 1,4107	12	10,69
1,4107 – 1,4716	15	13,07
1,4716 – 1,5325	11	12,49
1,5325 – 1,5934	6	9,36
1,5934 – 1,6543	8	5,49
1,6543 – 1,7152	3	2,85
> 1,7152	1	0,89
TOTAL	67	67,00

Observación:

En la tabulación de los datos transformados, el límite inferior de la primera clase y el límite superior de la última fueron: 1,1671 y 1,7761 respectivamente.

$$\chi^2 = 2{,}78$$

No significativo al nivel $\alpha = 0{,}05$.

CUADRO 1.7.

Distribución de frecuencias referente a los datos transformados de los totales de lluvia del cuadro 1.1.; mes de junio.

Clase	Frecuencias observadas	Frecuencias esperadas
< 0,7625	7	6,49
0,7625 – 0,8246	8	7,71
0,8246 – 0,8867	13	11,40
0,8867 – 0,9488	12	13,21
0,9488 – 1,0109	9	11,97
1,0109 – 1,0730	9	8,50
1,0730 – 1,1351	5	4,73
1,1351 – 1,1972	2	2,06
> 1,1972	2	0,93
TOTAL	67	67,00

Observación:

En la tabulación de los datos transformados, el límite inferior de la primera clase y el límite superior de la última fueron 0,7004 y 1,2593 respectivamente.

$$\chi^2 = 1{,}36$$

No significativo con un $\alpha = 0{,}05$

CUADRO 1.8.

Análisis de varianza de la regresión con los datos transformados referentes al mes de abril.

Fuente de variación	GL	SC	CM	F
Regresión lineal	1	0,0002043	0,0002043	0,0131 n.s.
Regresión cuadrática	1	0,0038271	0,0038271	0,2450 n.s.
Regresión cúbica	1	0,0042169	0,0042169	0,2700 n.s.
Regresión de 4° grado	1	0,0027005	0,0027005	0,1729 n.s.
Error experimental	62	0,9684036	0,0156194	
TOTAL	66	0,9793524	–,–	–,–

n.s.: no significativo a un nivel de significación del 5%.

CUADRO 1.9.

Análisis de varianza de la regresión con los datos transformados referentes al mes de junio.

Fuente de variación	GL	SC	CM	F
Regresión lineal	1	0,0002172	0,0002172	0,0135 n.s.
Regresión cuadrática	1	0,0015829	0,0015829	0,0983 n.s.
Regresión cúbica	1	0,0010675	0,0010675	0,0663 n.s.
Regresión de 4° grado	1	0,0165131	0,0165131	1,0257 n.s.
Error experimental	62	0,9981583	0,0160993	–,–
TOTAL	66	1,0175390	–,–	–,–

n.s.: no significativo a un nivel de significación del 5%.

4. CONCLUSIONES

Los resultados encontrados permiten las siguientes conclusiones:

a) Fue posible determinar las transformaciones adecuadas para los datos pluviométricos mensuales, mediante la técnica conducida.

Para abril se determinó:

$$g(X) = \log(\sqrt{2{,}9373X + 140{,}4385} + \sqrt{2{,}9373X})$$

y para junio:

$$g(X) = \log(\sqrt{0{,}3572X + 29{,}1579} + \sqrt{0{,}3572X})$$

b) Las transformaciones encontradas, estabilizan las varianzas conduciendo a coeficientes de variación de magnitud media.

c) Fue posible la estandarización en la elección de la amplitud de clase para las distribucions de frecuencias utilizadas en el test de ajustamiento con respecto a la normal. Esta amplitud fue la mitad de la desviación estandar.

d) Los datos transformados se ajustan satisfacotriamente a distribuciones normales.

e) Para la determinación de las transformaciones fueron suficientes las informaciones referentes a los totales de las precipitaciones mensuales, lo que desde el punto de vista práctico, como ya se expresara, es muy importante debido a ladificultad de conseguir información diaria relativa a un largo período de tiempo.

f) Los análisis de regresión con los datos transformados mostraron que ningún polinomio, hasta el cuarto grado se ajustan de manera aceptable a los mismos.

g) Es importante resaltar que las transformaciones no deben ser utilizadas de manera genérica. Para cada caso se debe investigar la transformación adecuada mediante una técnica "conducida". El uso de fórmulas generales consagradas por la literatura específica no conduce generalmente a mejores resultados.

REFERENCIAS

AMARAL, E.; MOTA, F. (1956) – Normais e variabilidades relativas das precipitaçoes mensais. Pelotas, R.G.S. Instituto Agronomico do Sul. Boletin Técnico n° 13.

BARTHETT, M.S. (1936). Square-root transformation in analysis of variance. Journal of the Royal Statistical Society. Suppl. 3, 68-78.

BARTHETT, M.S. (1937). Some examples of statistical methods of research in agriculture and applied biology. Journal of the Royal Statistical Society. 4, 137-169.

BARTHETT, M.S. (1947). The use of transformations. Biometrics 3, 39-52.

BEALL, G. (1942). The transformations from entomological field experiments so that the analysis of variance becomes applicable. Biometrika 32, 243-262.

CURTISS, J.H. (1943). On transformations used in the analysis of variance. Ann. Math. Statist. 14, 107-122.

FRASER, D.A. (1967). Data transformations and the linear model. Ann. Math. Statist. 38, 1456-65.

SERIE II - CIENCIA APLICADA N° 47 ISSN 0037-8437

INFLUENCIA DE CAMBIOS EN EL CONTENIDO HIDRICO SOBRE LA COMPOSICION Y OTRAS PROPIEDADES DE LA SOLUCION DE TRES SUELOS HIPERSALINOS

Por

Graciela Hevia* - Raúl S. Lavado** - J.A. González Quintana*** - Abel A. Parodi****

RESUMEN

Mediante el uso de soluciones equilibrantes se determinó la composición iónica de las soluciones de tres suelos en cuatro niveles de humedad, desde la pasta saturada hasta el suelo seco al aire.

Las concentraciones de Na, Mg y Cl varían linealmente con el contenido de humedad edáfica en los tres suelos. En dos de ellos el K se comporta como los iones precedentes y en un tercer caso se encontró una posible fijación por parte de las arcillas que modificó algo el panorama anterior. El Ca y el SO_4 forman yeso que comienza a precipitar a medida que los suelos pierden humedad. La disminución de Ca en valores absolutos estaría gobernada por la relación SO_4/Ca de la solución del suelo.

Adicionalmente se determinó la composición química de las sales cristalizadas, las que fueron principalmente yeso. Se siguió el comportamiento de la actividad iónica del calcio, se determinó la relación Fuerza Iónica/ Conductividad Eléctrica y se cuantificó la adsorción negativa de sales del suelo.

SUMMARY

The chemical composition of the solution of three soils at four moisture levels, from saturated paste to air dried soil, were determined using equilibrating solutions.

In all soils Na, Mg and Cl concentration varied linearly with the soil water content. In two soils K had similar behaviour but in other a possible clay fixation was found, which changed the above mentioned picture. Ca and SO_4 formed gypsum which started to precipitate when the soil lost water. The decrease in absolute values of Ca was found could be related to the SO_4/Ca ratio in the soil solution.

In addition, the chemical composition of the crystallized salts were analyzed: they were mainly gypsum. The variation in the Ca ion activity was monitored, the relation between ionic strength and electrical conductivity was determined and the negative adsorption of salts was measured.

INTRODUCCION

La solución del suelo es el asiento de innumerables reacciones químicas que afectan la evolución del mismo y la vegetación que vive en él (13). Uno de los factores que modifica cuanti y cualitativamente la composición de la solución edáfica es la variación del contenido de humedad: la ganancia o pérdida de humedad del suelo modifica la concentración de la fase líquida y, perturbando los equilibrios iónicos existentes, provoca reacciones de adsorción-desorción, precipitación-disolución, etc.

* Facultad de Agronomía, Universidad Nacional de La Pampa, Santa Rosa (L.P.), Argentina.
** Investigador del Concejo Nacional de Investigaciones Científicas y T-ecnicas de la República Argentina.
*** Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Santa Rosa, Argentina.
**** Facultad de Agronomía, Universidad Nacional de La Pampa, Santa Rosa, Argentina.

La composición iónica de esta solución ha sido estudiada con diversas metodologías pero, en general, manteniendo niveles de humedad del suelo constantes (1, 4, 6, 15).

En el caso de los suelos salinos el comportamiento de la solución del suelo dentro de los límites de humedad que van desde –0,33 bares (capacidad de campo) a –31 bares (suelo seco al aire) es poco conocido (5) habiéndose trabajado más en el límite húmedo, inclusive en la relación Capacidad de Campo/Humedad de Saturación (6, 15).

En el presente se estudian las modificaciones que ocurren en la concentración de la solución de tres suelos hipersalinos, al variar el contenido de humedad de los mismos. Se utilizó una metodología ya usada en suelos afectados por sales (9, 10) y que posee una exactitud razonable para los fines del presente. En uno de los suelos se efectuaron determinaciones adicionales.

MATERIALES Y METODOS

Suelos: se trabajó con el horizonte superficial de tres Salortides ubicados en la Provincia de La Pampa (Argentina) y cuyas propiedades se presentan en la Tabla 1.

Metodología: la composición iónica de la solución del suelo en los diferentes valores de humedad: pasta de Saturación, Capacidad de Campo, Coeficiente de Marchitez Permanente, y Suelo Seco al Aire, se determinó siguiendo básicamente la metodología propuesta por Kahn y Webster (9, 10): 50 g de suelo (con el contenido de humedad deseado) se ponen en contacto 24 horas y agitando con una solución de composición y concentración iónica conocida, tal que el volumen de la fase líquida sea de 100 ml. Aquella solución cuya composición no se modifica en contacto con el suelo es la que posee una composición idéntica a la solución de éste, en cada nivel hídrico, aunque el valor de la concentración iónica fue encontrado más comunmente por interpolación con resultados de soluciones cercanas a la real composición de la solución edáfica.

El método es laborioso porque requiere numerosos ensayos para alcanzar la composición apropiada en cada caso, pero a los efectos de partir de un punto conocido se comenzó a trabajar con el nivel de Humedad de Saturación, cuya composición se conoció previamente por el análisis del extracto de saturación.

TABLA 1

CARACTERISTICAS DE LOS SUELOS ESTUDIADOS

CARACTERISTICAS	Suelo A	Suelo B	Suelo C
Textura	Franca	Franco arcilloso	Franco arcilloso
Materia Orgánica (%)	3,03	2,23	1,88
$CaCo_3$ (%)	1,0	3,5	4,0
$CaSO_4$ me 100 g $suelo^{-1}$	22,2	16,3	7,5
CONSTANTES HIDRICAS (%):			
– Suelo Seco al aire	7,01	6,48	4,77
– Punto de marchitez permanente	11,78	16,77	10,83
– Capacidad de campo	26,41	38,66	23,90
– Humedad de saturación	47,26	62,38	39,87
Conductividad eléctrica (dSm^{-1})	80,10	36,35	49,02
pH (pasta)	7,9	7,4	7,4

Determinaciones analíticas: se trabajó con técnicas de uso standard en laboratorios de análisis de suelos. Las determinaciones de cationes y aniones se llevaron a cabo con un potenciómetro y los

correspondientes electrodos sensibles para Na, Mg, K, Ca, Cl, y Pb (para SO_4). Algunas determinaciones complementarias se realizaron por volumetría para Ca, Mg, y Cl. gravimetría para SO_4 y fotometría de llama para K y Na.

RESULTADOS Y DISCUSION

Composición de la solución del suelo

En la Tabla 2 se presentan los valores de concentraciones iónicas encontrados en los distintos niveles de humedad. En ella y más claramente aún en los gráficos 1, 2 y 3, se observa el comportamiento de la solución del suelo.

Los gráficos han sido elaborados tomando los logaritmos de los valores de concentración en me l^{-1}, en vez de éstos directamente, con el fin de poseer los valores correspondientes a los distintos iones en el mismo orden de magnitud. La humedad se expresó como Concentración Relativa de la Humedad a efectos de uniformar los valores y mostrar en números sencillos y equivalentes el

TABLA 2

COMPOSICION DE LAS SOLUCIONES DE SUELO EN EQUILIBRIO A DISTINTOS NIVELES DE HUMEDAD (Me l^{-1})

Suelo y nivel de humedad		Ca^{+2}	Mg^{+2}	Na^{+}	K^{+}	Cl^{-}	SO_4
SUELO A	Humedad de saturación	46	165	790	17	730	280
	Capacidad de campo	40	272	1480	27	1420	420
	Coeficiente de marchitez permanente	25	546	2790	33	2735	665
	Suelo seco al aire	14,2	901	3760	45	3689	1015
SUELO B	Humedad de saturación	64	50	300	6	320	93
	Capacidad de campo	95	67	412	7	480	92
	Coeficiente de marchitez permanente	135	98	822	8	968	110
	Suelo seco al aire	270	320	2500	27	3035	123
SUELO C	Humedad de saturación	142	117	325	7,6	534	50
	Capacidad de campo	233	216	495	13,2	911	54
	Coeficiente de marchitez permanente	550	627	1910	37	3100	90
	Suelo seco al aire	1208	1550	3776	41	6200	226

contenido hídrico de los suelos. La Concentración Relativa de Humedad se obtuvo dividiendo el por ciento de humedad en Capacidad de Campo por el por ciento de humedad que cada suelo poseía en las otras, así llamadas, constantes hídricas.

En el caso del suelo A (Gráfico 1) se observa que Na, Mg, K, y Cl presentaron similares curvas de variación de la concentración. Esto y los valores absolutos hallados, indican que para este suelo las variaciones de las concentraciones iónicas son directamente proporcionales a la variación de la humedad. Este comportamiento era de esperar con respecto al Cl, por tratarse de un anión que no está sujeto a reacciones de precipitación, adsorción, intercambio, etc., y para los cationes, ya que las altas concentraciones salinas de estos suelos, no afectan significativamente las variaciones en la concentración a través del intercambio catiónico.

El Ca disminuyó (precipitó) en forma casi lineal al aumento de la concentración salina (disminución de la humedad). La concentración de SO_4 se incrementó pero la pendiente fue menor que en los otros iones ya que parte del SO_4 precipitó como $CaSO_4$. La relación SO_4/Ca en Capacidad de Campo fue 6,09.

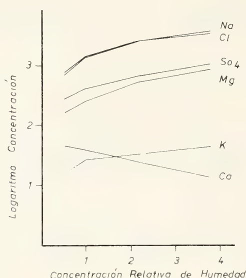


Gráfico 1.: Variación de la concentración iónica en función de los cambios de humedad. Suelo A.

En el suelo B (Gráfico 2) se observa que Na, Mg, y Cl presentaron un comportamiento idéntico al caso anterior. El K presentó una ligera disminución de la pendiente de su curva. De acuerdo con ello y los valores absolutos (Tabla 2) podría tratarse de fenómenos de fijación de K por parte de las arcillas del suelo[a]. El Ca presenta una curva ascendente en función de la concentración de la solución del suelo, pero la pendiente es ligeramente menor que para el resto de los cationes puesto que parte del Ca precipitó. El SO_4 no modificó significativamente su concentración al variar el contenido hídrico del suelo debido a que gran parte del anión precipitó como $CaSO_4$. La relación SO_4/Ca en Capacidad de Campo fue 1,45.

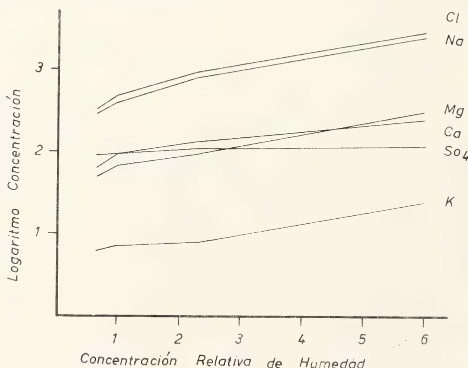


Gráfico 2.: Variación de la concentración iónica en función de los cambios de humedad. Suelo B.

a) La illita es la arcilla predominante en los suelos del área

El suelo C (Gráfico 3) presentó un panorama similar al del suelo A en lo referente a Na, Mg, K, Cl, y SO_4. El Ca se comportó como en el suelo B. La relación SO_4/Ca en este caso fue 0,35.

En los tres gráficos se observa una desviación generalizada de la pendiente cuando la Concentración Relativa de Humedad de los suelos fue menor que 1 (humedad a 0,3 bares), lo que muestra las desviaciones que se presentan en el extracto de pasta saturada.

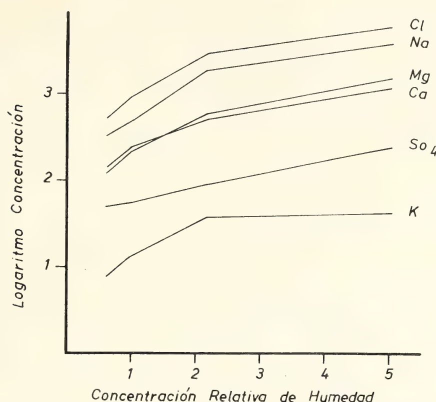


Gráfico 3.: Variación de la concentración iónica en función de los cambios de humedad. Suelo C.

Composición de las sales cristalizadas

Soluciones en equilibrio con el suelo A en punto de marchitez permanente, se dejaron concentrar a valores equivalentes a los de suelo seco al aire. Los precipitados salinos resultantes se separaron, lavaron con alcohol y se analizaron. Estos precipitados permiten formar una idea de la composición química de las sales que cristalizan en el seno del suelo cuando el tenor hídrico pasa de –15 bares a –31 bares.

En la Tabla 3 se presentan los valores promedio de la composición porcentual de los precipitados. Dadas las características del presente no se trabajó con CO_3 ni CO_3H, aunque en condiciones naturales juegan un destacado papel en la solución del suelo y sus sales cristalizadas.

TABLA 3

COMPOSICION PORCENTUAL MEDIA DE LOS PRECIPITADOS EN EQUIVALENTES

Catlión	%	Anión	%
Ca	64,98	SO_4	81,02
Mg	6,64	Cl	18,98
K	0,22		
Na	28,16		

Si se considera que prácticamente todo el Ca se encuentra como $CaSO_4$, éste compondría el 64% del precipitado. Las proporciones entre Na, Mg, y K en el precipitado (36% restante) fueron similares a las proporciones entre esos cationes en las soluciones en equilibrio en Coeficiente de Marchitez Permanente y en Suelo Seco al Aire, por lo que se puede suponer que el precipitado en sí mismo estaba compuesto principalmente por $CaSO_4$, con otras sales atrapadas en su seno.

Medición de la actividad iónica en las soluciones

El conocimiento de la actividad iónica en la solución del suelo ha sido enfatizada como de suma importancia (11, 13) pero, debido a dificultades para cuantificarla, se suele calcular con la clásica ecuación de Debye-Hückel:

$$-\log f = \frac{A z^2 I^{1/2}}{I + a B}$$

o la ecuación de Davies:

$$-\log f = A z^2 \left(\frac{I^{1/2}}{I + I^{1/2}} - 0{,}2\, I \right)$$

En ambas A y B son parámetros asociados a la temperatura absoluta y la constante dieléctrica del solvente, respectivamente; z es el númerode oxidación; I es la fuerza iónica ($1/2\ c_i\ z_i^2$, donde c_i es la concentración molar y z_i es la carga iónica); a es un parámetro experimental para cada clase de iones, relacionada con el diámetro del ión hidratado en solución.

La ecuación de Davies es utilizable a mayores concentraciones que la de Debye-Hückel (2) y aún más lo es el modelo extendido de esta última de Truesdell y Jones (16), pero de ninguna manera pueden ser utilizadas para las altas concentraciones a las que se trabajó en este caso.

La actividad del ión Ca fue determinada experimentalmente en las cuatro soluciones en equilibrio con cada humedad del suelo A. Se trabajó con Ca porque sus concentraciones estuvieron dentro del rango del electrodo específico. En la Tabla 4 figuran los valores hallados: se observa que el factor de actividad tuvo un valor mínimo a fuerza iónica 2,246 y luego aumentó paralelamente al incremento de ésta, en coincidencia con los resultados de la ecuación de Davies, pero con distintos valores absolutos. Los resultados encontrados difieren slgo de lo determinado en un caso semejante (7).

Aunque los valores no se presentan, se determinó el factor de actividad de este ión en diluciones sucesivas crecientes, a partir de la solución de equilibrio a humedad de saturación, manteniendo la fuerza iónica constante y se observó que –como era de esperar– la actividad iónica tiende paulatinamente a 1.

TABLA 4

ACTIVIDAD DEL CALCIO EN LAS SOLUCIONES DE EQUILIBRIO A LOS DISTINTOS NIVELES HIDRICOS

Nivel de Humedad	F.I.	Concentración	Actividad	fa
H. Saturación (47,26%)	1,259	46	36	0,78
C.C. (26,40%)	2,246	40	13,2	0,33
P.M.P. (11,80%)	4,030	25	9,5	0,38
S. S. A. (7,02%)	5,675	14	6,4	0,46

Relación entre la fuerza iónica y la conductividad eléctrica de la solución

Conociendo la conductividad eléctrica (CE) de una solución, se puede estimar su fuerza iónica (FI), y con ella, utilizando las ecuaciones mencionadas precedentemente, se puede calcular la actividad iónica de aquella.

Experimentalmente se encontró que la relación era FI = 0,016 CE para suelos anegados (14) y FI = 0,013 CE para suelos salinos (7), y aplicando la ecuación de Onsager-Fuoss fue FI = 0,0144 CE para suelos normales y salinos (12).

En el suelo A, por ser hipersalino, no pueden utilizarse las ecuaciones mencionadas, y la actividad debería determinarse. Pero se consideró interesante calcular la relación entre FI y CE para conocer el valor de la misma hasta la concentración salina máxima en que es posible calcular la actividad según ecuaciones. En este caso la resultante fue FI = 0,016 CE, en el mismo rango a lo ya determinado, con lo que se comprobó que dicha relación no cambia significativamente con los cambios de fuerza iónica en la solución del suelo.

Adsorción negativa

La adsorción negativa de iones es un fenómeno físico-químico conocido (8), una de cuyas consecuencias es afectar la medición del contenido salino en el extracto de pasta saturada (3). Para corregir experimentalmente el error en exceso de sales que origina en la determinación de salinidad se ha propuesto relacionar el contenido de cloruros en el extracto de saturación y el extraído totalmente del suelo, por lixiviación. En el caso del suelo A, los datos obtenidos fueron:

Cl^- en extracto de saturación: 41,6 meq/100 g de suelo

Cl^- extraído por lixiviación: 33,6 meq/100 g de suelo

El error en exceso en la determinación del ión en el extracto de saturación, causado por adsorción negativa fue 23,9%. En concordancia con este dato, puede observarse en la Tabla 5 que los valores del extracto de saturación en el suelo A indican un exceso de más de 21% de cloruros y de

TABLA 5

ADSORCION NEGATIVA DE SALES, SUELO A

ion	me l^{-1}		Diferencia (1)	
	Extracto de pasta saturada	Solución en equilibrio en humedad saturación	+	–
Ca	45,0	46,0	–	2,17
Mg	175,1	164,9	6,19	–
Na	1000,0	790,0	26,58	–
K	14,5	16,8	–	13,69
Cl	885,0	730,0	21,23	–
SO_4	320,0	280,0	14,29	–
HCO_3	10,0	–	–	–
cationes	1234,6	1017,7	21,31	–

(1) Tomando la solución en equilibrio en humedad de saturación como 100%

sales totales en relación a la solución en equilibrio a ese nivel de humedad. Estos resultados comprueban experimentalmente la bondad global de la metodología para corregir el error proveniente de la adsorción negativa de sales.

Se observa en la Tabla que, individualmente, los iones poseen diverso comportamiento, lo cual depende de otros factores que los afectan. Por ello, pese a la posibilidad de conocer el error experimental global en la concentración del extracto de pasta saturada, resultaría difícil predecir el comportamiento de cada ión en particular, lo que pone en tela de juicio la exactitud de la práctica común de restar la concentración de cationes en extracto de pasta saturada a los extraídos con acetato de amonio para determinar cationes intercambiables.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que en los suelos hipersalinos la concentración de algunos iones (Na, Mg, y Cl) varía normalmente en relación directa con la variación del contenido de humedad del suelo. El K presentó un comportamiento similar al del Na y Mg en dos suelos, pero en un tercero fueron detectados fenómenos, probablemente de fijación por parte de las arcillas, que afectaron la concentración de este ión.

El Ca y el SO_4 precipitan ante toda disminución del contenido de humedad ya que los suelos poseen cantidades mensurables de yeso y sus soluciones se hallaban saturadas con esta sal.

Cuando la relación SO_4/Ca es alta disminuye la concentración de Ca en valor absoluto, pero cuando la relación SO_4/Ca es baja aumenta la concentración pero atenuada por precipitación de yeso. Esto último se presentó siempre para el sulfato.

Se observó que los precipitados están compuestos principalmente por $CaSO_4$. El resto de los cationes fueron encontrados en la misma relación que en las soluciones, lo que indicaría que se trató de sales incluídas en la masa cristalina del yeso.

La actividad del ión Ca –único catión en que fue posible determinar la misma– siguió un patrón esperado: su actividad disminuyó hasta un cierto valor y luego se incrementó con el incremento de la fuerza iónica.

Se encontró quela ecuación empírica que une la fuerza iónica con la conductividad eléctrica es válida aún en las altas fuerzas iónicas existentes en estos suelos, y se confirmó la validez de la técnica de corrección global del error provocado por la adsorción negativa de iones.

BIBLIOGRAFIA

1. Benians, G; Scullion, P.S.; Fitzhugh, C.R.; (1977) - Concentrations and activities of ions in solutions displaced from basaltic soil – J. Soil Sci. 28 (3) 454-461.

2. Bhandrapur, T.G.; Seshagiri Rao, T., (1977) – Salt affected black soils, chemical characteristics and sodium divalent cation exchange relationships – J. Indian Soc. Soil Sci. 25 (1): 11-17.

3. Bower, C.A.; Goertzen, J.O., (1955) – Negative adsorption of salts by soils – Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19 (2) 147-151.

4. Carter, M.R.; Webster, G.R.; Cairns, R.R., (1979) – Calcium deficiency in some Solonetzic soils of Alberta J. Soil Sci. 30: 161-174.

5. Carter, M.R.; Webster, G.R.; Cairns, R.R., (1979) – Effect of moisture change and salinity on the Mg/Ca ratio and ratio of Ca/Total cations in soil solution – Can. J. Soil Sci. 59 (4) 439-443.

6. Eaton, F.M.; Harding, R.B.; Gauge, T.J. (1960) – Soil Solution extractions at tenth-bar moisture percentages – Soil Sci. 90 (4) 253-258.

7. Griffin, R.A.; Jurinak, J.J., (1973) – estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic system and soil extracts – Soil Sci. 116 (1): 26-30

8. Helmy, A. K.; Natale, I.M.; Mandolesi, M.E., (1980) – Negative adsorption in clay-water systems with interacting double layers – Clay and clay min. 28 (4) 262-266.

9. Khan, S.V.; Webster, G.R., (1966) – Certain equilibrium ion ratios for a Solonetzic Soil – J. Soil Sci. 17 (2) 248-254.

10. Khan, S.V.; Webster, G.R., (1969) – Effect of moisture on certain equilibrium ion ratios for a Solonetzic and a Chernozemic Soil – Can. J. Soil Sci. 49: 164-167.

11. Kovda, V.A.; Orlov, S.S., (1967) – On the importance of ion activity method for the theory of soil formation and soil fertility – Anal. Edaf. Agrobiol. XXVI (1-4) 925-944.

12. Marion, G.M.; Babcock, K.L., (1976) – Predicting specific conductance and salt concentration in dilute aqueous solutions – Soil Sci. 122 (4) 181-187.

13. Pearson, R.W., (1971) – Introduction to Symposium the soil solution – Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35(3) 417-420.

14. Ponnamperuma, F.N.; Tianco, E.M.; Loy, T.A., (1966) – Ionic strengths on the solutions of flooded soils and other natural aqueous solutions from specific conductance – Soil Sci. 102(6) 408-413.

15. Reitemeier, R.F., (1946) – Effect of moisture content on the dissolved and exchangeable ions of soils of arid regions – Soil Sci. 61: 195-214.

16. Suarez, D.L. (1977) – Ion Activity products of calcium carbonate in waters below the root zone – Soil Sci. Soc. Amer. J. 41 (2) 310-315.

SERIE I - CIENCIAS N° 44 ISSN 0037-8437

APLICACION DEL METODO DE LAS ADICIONES PATRONES A LA DETERMINACION DE MANGANESO, NIQUEL Y COBALTO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

Por

M. GARCIA VARGAS, M. T. RUIZ, M. A. MOYANO y R. COY-YLL
Facultad de Químicas, Universidad de Sevilla, Sevilla, España

RESUMEN

Se ha desarrollado un procedimiento sensible y estadísticamente seguro, basado en el método de las adiciones patrones, para determinaciones de rutina de Mn, Ni y Co en aguas contaminadas. Se determinan por espectrofotometría de absorción atómica niveles de hasta 15 μg de Mn, Ni o Co. Con objeto de comprobar el método se han hecho y analizado varias muestras sintéticas de aguas contaminadas.

SUMMARY

A sensitive and statistical reliable procedure based on the standard additions method for routine determinations of Mn, Ni and Co in waste water is developed. Levels below 15 μg Mn, Ni or Co are determined by atomic absorption spectrophotometry. In order to check the method several synthetic samples of waste water are made and analysed.

INTRODUCCION

En espectrofotometría de absorción atómica (E.A.A.), el método de las adiciones patrones (MAP) se ha usado para la determinación de Mn, Ni, Co y otros elementos en diferentes tipos de muestras, tales como orina (1, 2), suero sanguíneo (3), dientes humanos (4), tejidos biológicos (5, 6), tabletas de multivitaminas (7 ,8), aguas con detergentes (9), aceites (10), óxido de uranio de grado nuclear (11), petróleo y muestras de organometales (12, 13) muestras sintéticas de rocas ultrabásicas, básicas, intermedias y granitos (14) y salmueras (15).

En el MAP se preparan la muestra y la muestra conteniendo adiciones de la solución patrón del elemento de interés y se representan los valores de las absorbancias frente a las adiciones patrones. La recta se extrapola hasta que corta el eje de concentración y el segmento de abscisa negativo que se obtiene, da la concentración del elemento de interés en la solución. De esta manera los patrones tienen la misma matriz que la muestra y las interferencias pueden ocurrir en la misma extensión en los patrones y en las muestras.

En estos últimos años han sido de considerable interés los efectos producidos por metales pesados en ríos, estuarios y zonas marítimas costeras (16 - 18). El río Tinto (Huelva) proporciona un ecosistema interesante en el que los efectos debidos a los desechos industriales, agrícolas y domésticos no están bien establecidos. Este río se conoce por estar extremadamente contaminado debido a los desechos ácidos de las minas de Riotinto. Debido a la complejidad de la composición química de estas aguas el MAP es un procedimiento muy adecuado para la determinación de manganeso, níquel y cobalto por E.A.A.

En este trabajo no se han representado y usado las rectas de regresión para el cálculo del contenido de Mn, Ni y Co, sino que se ha utilizado una evaluación estadística para la determinación de las concentraciones de estos metales tanto en las aguas contaminadas del río Tinto como en aguas artificiales.

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS

Se ha utilizado un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 460 con una cabeza de mechero para aire-acetileno. Como fuentes de radiación se usaron tres lámparas monoelementales de cátodo hueco de Mn, Ni y Co. Las condiciones operacionales fueron las siguientes: líneas analíticas, 279.5 nm (Mn), 232,0 nm (Ni) y 240,7 nm (Co); ancho de banda espectral 0,2 nm; corriente de lámpara, 20 mA (Mn), 25 mA (Ni) y 30 mA (Co); velocidad de aspiración, 5.4 ml. min^{-1} (Mn), y 6.5 ml. min^{-1} (Ni y Co).

La llama y la lámpara se mantuvieron encendidas durante 5 minutos antes de efectuar las medidas. Se utilizaron soluciones blanco para poner el instrumento a cero y los valores de las absorbancias de las muestras fueron medidas de forma digital.

Las trazas de metales absorbidos en el atomizador y nebulizador se eliminaron después de cada serie de medidas por nebulización, durante unos minutos, de ácido nítrico diluido y luego agua destilada.

REACTIVOS.

Se usaron disoluciones patrones de Mn, Ni y Co de 1.000 ppm cada una de ellas. Estas soluciones se prepararon a partir de Mn, Ni y Co metálicos de alta pureza, disolviéndolos en un pequeño exceso de ácido nítrico 7 N (Mn y Ni) o de ácido clorhídrico 6 N (Co), y fueron estandarizadas volumétricamente.

Los demás reactivos utilizados fueron de pureza analítica.

TOMA DE MUESTRA.

Las muestras de agua contaminada fueron recogidas en tres lugares diferentes (G, N y S) a lo largo del curso del río Tinto y en el centro del mismo a una profundidad de 30-50 cm por medio de botellas de polietileno. Posteriormente, las muestras fueron filtradas y acidificadas.

Las composiciones medias de las aguas del río Tinto para los macrocomponentes (especies inorgánicas) han sido determinadas anteriormente por nosotros (19). Los resultados obtenidos indican unas altas concentraciones de hierro, aluminio, cinc, magnesio y sulfatos y un decrecimiento de sus concentraciones desde el punto N al S. En este último punto (S) se produce un fuerte incremento de sodio y cloruro debido a que este lugar esté bajo influencias marinas (estuario del Tinto).

PROCEDIMIENTOS

Determinación de manganeso. En cuatro matraces aforados de 25 ml. se añade a cada uno una alícuota de solución muestra que no contenga más de 25 μg de Mn y 1 ml de ácido clorhídrico (1 + 1 v/v). Luego, se adicionan cantidades conocidas crecientes de solución patrón de manganeso (9;12.5;25 y 37,5 μg) y se diluye con agua destilada hasta la señal de enrase. Estas soluciones fueron utilizadas para las medidas de absorción atómica.

Determinación de níquel y cobalto. En cuatro matraces aforados de 25 ml se adiciona a cada uno una alícuota de solución muestra que no contenga más de 50 μg de Ni y Co y 1 ml de ácido clorhídrico concentrado. Luego, se añaden cantidades conocidas crecientes de solución patrón de níquel (II) y cobalto (II) (0,25; 50 y 75 μg) y se diluye con agua destilada hasta la señal de enrase. Las medidas de absorción atómica fueron efectuadas con estas soluciones.

RESULTADOS Y DISCUSION

El método de las adiciones patrones requiere para su aplicación tres condiciones principales: 1) linealidad de las respuestas; 2) igual efecto de los otros componentes de la matriz sobre la especie de interés en la solución muestra; y 3) adecuada relación entre la concentración de la especie de interés y las concentraciones añadidas de la misma. En este método, se pueden representar las absorbancias obtenidas frente a los incrementos de concentración añadidos, y la extrapolación de las líneas rectas nos proporciona el contenido del metal analizado en la solución muestra desconocida (muestra sin adición). En la figura 1 se representan unas rectas de calibración típicas para aguas contaminadas que contienen níquel. Para el manganeso y el cobalto se pueden representar rectas de calibración análogas.

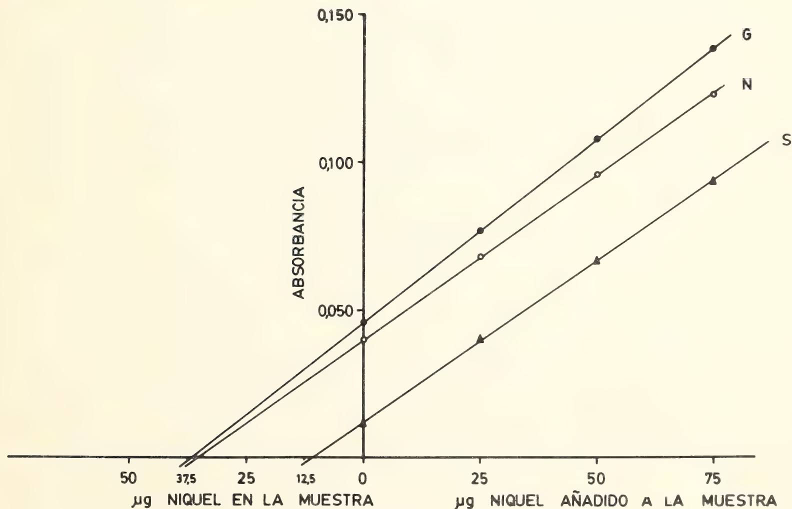


FIGURA 1

Curvas de regresión para la determinación de níquel, por el método de las adiciones patrones, en las aguas del río Tinto.

G : Y=0.0310X + 0.0460; N: Y=0.0277X + 0.0402; y S : Y = 0.0272X + 0.0122.

Sin embargo, como se muestra en la tabla I se ha aplicado una evaluación estadística para el cálculo del contenido de los tres metales en las aguas contaminadas. Este procedimiento no sólo es más rápido sino que evita errores de representación. La intersección de la recta de calibración, viene dada por $Y = O$, en la ecuación de la línea de regresión $Y = a\,X + b$, con lo que tenemos que $X = -(b/a) = c$, donde c, es la concentración de la especie de interés en ppm. Todos los parámetros de la ecuación de regresión fueron calculados por el principio de los mínimos cuadrados y la desviación estandard, $s(c)$, viene dada por la raíz cuadrada de la varianza.

Los resultados obtenidos en las determinaciones de Mn Ni y Co aplicando el MAP se recogen en la tabla I. Todas las curvas de regresión son prácticamente rectilíneas, teniendo coeficientes de correlación mayores o iguales a 0.999. Esto indica que la precisión del método es buena y que existe una respuesta lineal entre absorbancias medidas y concentraciones añadidas, y puesto que las desviaciones estandares de las concentraciones de los metales pesados son, en general, relativamente pequeñas, la precisión del método es buena. Por otra parte, la elección de 12.5; 25 y 37.5 μg de Mn y 25,50 y 75 μg de Ni y Co refleja rangos adecuados para el análisis de estos elementos, puesto que sus contenidos están comprendidos entre 14,6 y 17,3 μg de Mn, 11.0 y 37.1 μg de Ni y 13.5 y 43.3 μg de Co, como se deduce de la tabla I. Sin embargo, las adiciones patrones o el volumen de muestra deberán elegirse de tal modo que aseguren lecturas de absorción razonables, cuando el contenido de un metal sea muy bajo o muy alto comparado con el límite de detección del método.

En la última columna de la tabla I se sumarizan las concentraciones totales de metales pesados encontrados en las aguas del río. Los valores de las concentraciones para los tres metales son relativamente altos (debido probablemente a las descargas de aguas residuales de las minas de Riotinto) y muestran un comportamiento análogo a los otros macrocomponentes del río, es decir, decrecen sus concentraciones a lo largo del curso del río, llegando a valores mínimos en el estuario del Tinto.

Con objeto de comprobar los resultados se hicieron cuatro muestras sintéticas representando los diferentes tipos de aguas contaminadas con contenidos de Mn, Ni y Co de 0,5; 1.0 y 1.0 ppm, respectivamente. La composición de estas muestras artificiales se detalla en la tabla II.

A cada una de estas muestras artificiales de cada metal se aplicó el procedimiento descripto en la parte experimental y se calculó el contenido de cada metal de forma estadística también. Los resultados obtenidos se han recogido en la tabla III, y muestran que las concentraciones encontradas para los metales reflejan rangos de recuperación entre 92,6 y 105% para Mn, 96,4 y 106.7% para Ni y 93.9 y 106.3% para Co. Esto nos indica que el MPA puesde aplicarse con buenos resultados para la determinación de Mn, Ni y Co en la presencia simultánea de altas concentraciones de iones inorgánicos.

TABLA I

Análisis de regresión de curvas basadas en el método de las adiciones patrones para la determinación de manganeso, níquel y cobalto en aguas contaminadas por espectrofotometría de absorción atómica.

Muestra	*Elemento*	*R*	*a*	*b*	*c*	*s(c)*	*V*	*C*
G	Mn	0.9998	0.0572	0.0396	0.692	0.063	0.25	69.2 ± 6.3
G	Ni	0.9999	0.0310	0.0460	1.484	0.071	10.0	3.71 ± 0.18
G	Co	0.9999	0.0253	0.0438	1.731	0.077	5.0	8.66 ± 0.38
N	Mn	0.9990	0.0550	0.0320	0.582	0.039	0.5	29.1 ± 1.95
N	Ni	0.9999	0.0277	0.0402	1.451	0.066	23.0	1.58 ± 0.07
N	Co	0.9997	0.0244	0.0354	1.580	0.084	12.5	3.16 ± 0.17
S	Mn	0.9999	0.0594	0.0382	0.643	0.030	2.5	6.43 ± 0.30
S	Ni	0.9993	0.0272	0.0122	0.440	0.066	23.0	0.48 ± 0.07
S	Co	0.9999	0.0207	0.0112	0.541	0.074	23.0	0.59 ± 0.08

Parámetros: R = coeficiente de correlación; a = pendiente; b = ordenada en el origen; $c = -(b/a)$ *calcul*ado para $X = C$, cuando $Y = o$ en la ecuación de la curva de regresión; $s(c)$ = desviación estandar; V = volumen de muestra tomado, en ml; C = concentración total calculada, en ppm.

TABLA II

Composición de las matrices sintéticas para la determinación de 0,5 ppm. de Mn y 1 ppm de Ni y Co.

Elemento	*Concentración en ppm*											
	0.5 ppm Mn				*1 ppm Ni*				*1 ppm Co*			
	1	*2*	*3*	*4*	*1*	*2*	*3*	*4*	*1*	*2*	*3*	*4*
Fe (III)	52	15.5	31.6	7.4	2080	372	948	177.6	1040	193.5	316	111
Al (III)	7.4	5	5.2	4.0	295	120	156	100	147.5	62.5	52	60.6
Zn (II)	15	2.7	8	1.7	600	65	120	40.8	300	33.8	40	25.5
Mg (II)	–	5.9	–	5.7	–	142	–	136.3	–	74	–	85.2
Ca (II)	1.1	2.1	2.2	1.5	42.5	51.4	33	36.5	21.2	26.8	11	22.8
Cu (II)	0.6	0.6	1.2	0.8	25	13.7	18.4	18.7	12.5	7.1	6.1	11.7
Mn (II)	–	–	–	–	28	10,2	16.2	8.4	14	5.3	5.4	5.2
$SO_4^{=}$	199	100	128	70	8012	2419	3590	1721	3984	1259	1197	1096
$SiO_3^{=}$	2.2	1.4	2.7	1.8	86.9	33.9	81.4	44.2	43.4	17.6	27.1	27.7

Los cationes fueron añadidos en forma de sulfatos. Silicato fue añadido en forma de sal sódica. La concentración de sulfato aparece debido a que los cationes son añadidos en forma de sulfatos.

TABLA III

Análisis de regresión[a] de curvas basadas en el método de las adiciones patrones para la determinación de Mn, Ni y Co en muestras de aguas artificiales.

Matriz[b]	*Elemento*	*R*	*a*	*b*	*c*	*s(c)*	*Metal recuperado (%)*
1	Mn	0.9999	0.0570	0.0282	0.494	0.011	98.8
2	Mn	0.9993	0.0620	0.0287	0.463	0.040	92.6
3	Mn	0.9997	0.0540	0.0283	0.525	0.024	105.0
4	Mn	0.9999	0.0600	0.0310	0.517	0.016	103.4
1	Ni	0.9998	0.0300	0.0313	1.044	0.043	104.4
2	Ni	0.9999	0.0263	0.0260	0.989	0.035	98.9
3	Ni	0.9999	0.0280	0.0270	0.964	0.032	96.4
4	Ni	0.9999	0.0255	0.0272	1.067	0.027	106.7
1	Co	0.9999	0.0225	0.0228	0.982	0.031	98.2
2	Co	0.9996	0.0210	0.0223	1.063	0.062	106.3
3	Co	0.9992	0.0215	0.0225	1.046	0.090	104.6
4	Co	0.9994	0.0245	0.0230	0.939	0.077	93.9

a) Véase la tabla I para el significado de los parómetros.

b) Véase la tabla II para la composición de las matrices.

BIBLIOGRAFIA

1. VAN ORMER, D.G. y PURDY, W.C., Anal. Chim. Acta, 64, 93-105. (1973).
2. ADAMS, D.B., BROWN, S.S., SUNDERMAN Jr., F.W., y ZACHARIASEN, H. Clin. Chem., 24, 862-867 (1978).
3. TSALEV, D. y KACHOV, I. Lab. Delo, 10, 600-604 (1977).
4. LANGMYHR, F.J., LIND, T. y JONSEN, J. Anal. Chim. Acta, 80, 297-301 (1975).
5. BONILLA, E. Clin. Chem., 24, 471-474 (1978).
6. JULSHAMN, K. y BRAEKKAN, O.R. At. Absorpt. Newsl., 14, 49-52 (1975).
7. CHAE, Y.S., VACIK, J.P. y SHELVES, W.H. J. Pharm. Sci., 62, 1838-1841 (1973).
8. KOSONEN, P.O., SALONEN, A.M. y NIEMINEN, A.L. Finn. Chem. Lett., 4, 136-141 (1978).
9. PAKALNS, P. y FARRAR, Y. J. Water Res, 11, 145-151 (1977).
10. OLEJKO, J.T. J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 480-484 (1976).
11. GUIDO O.O. Com. Nac. Energ. At., Argent., (Inf.) 392, 18 pp (1975).
12. LABRECQUE, J.J., GALOBARDES, J. y COHEN, M.E. Appl. Spectrosc., 31, 207-209 (1977).
13. LANG. I., SEBOR, G., SYCHRA, V., KOLIHOVA, D. y WEISSES, O. Anal. Chim. Acta, 84, 299-305 (1976).
14. LUECKE, W. Chem. Geol., 20, 265-278 (1977).
15. FLETCHER, G.E. y COLLINS, A.G. U.S. Bur. Mines, Rep. Invest., RJ-7861, 14 pp (1974).
16. FORSTNER, U., y Muller, G. Geotorum, 14, 53-61 (1973).
17. GOLDBERG, E.D., HODGE, V., KOIDE, M., GRIFFIN, J., GAMBLE, E., BRICKER, O.P., MATISSOF, F.G., HOLDREN Jr., G.R. y BRAUN, R. Geochim, Gosmochim. Acta, 42, 1413-1425 (1978).
18. HELZ, G.R., Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 573-580 (1976).
19. GARCIA-VARGAS, M., RUIZ-ABRIO, M.T. y GUERRO, M.A. T.I.T. Medio Ambiente, 2 (1), 12-24 (1980).



Esta edición de 2500 ejemplares se terminó de imprimir el 15 de agosto de 1982 en el Taller Gráfico de R. Kossack, José Martí 463, Capital Federal, Rep. Argentina.

Avda. SANTA FE 1145
1059 BUENOS AIRES
ARGENTINA

NORMAS PARA LOS AUTORES

1. ANALES publica unicamente trabajos originales e inéditos ; solamente por excepción podrá incluir trabajos cuya noticia se haya dado por otra publicación.
2. La publicación en ANALES es gratuita. Las separatas que soliciten los autores (o las entidades a que estén vinculados) son con cargo a los mismos.. El requerimiento deberá hacerse por escrito y antes de iniciar la impresión.
3. Los autores son personalmente responsables de la tesis y del contenido de sus trabajos y deberán realizar las correcciones de las pruebas de imprenta de dichos trabajos.
4. La Sociedad Cientifica Argentina se reserva el derecho de rechazar cualquier trabajo que sea sometido para publicación en ANALES, si así lo considerara conveniente.
5. Los trabajos deberán ser presentados escritos a máquina, a doble espacio, en papel tamaño oficio o carta, utilizando una sola de las caras del papel y redactados en castellano. Las fórmulas podrán ir manuscritas y deberán ser suficientemente claras para la labor de la imprenta. Los gráficos se dibujarán en tinta china, o por otro medio, de manera tal de permitir la fácil y buena preparación de los clisés ; esto último es aplicable a todo tipo de ilustración. La cantidad será la mínima compatible con las necesidades de la buena comprensión del trabajo. Se procurará que los trabajos no ocupen más de *seis páginas* de Anales en total, incluídas ilustra-ciones y tablas. La publicación de las primeras seis páginas es gratuita ; los clisés y las páginas que excedan de seis serán con cargo a los autores, de acuerdo a la disposición de fecha 4 de septiembre de 1975.
6. Los trabajos, luego de su título, llevarán un resumen en castellano y otro en idioma extranjero, éste último de no más de 150 palabras. Dichos resúmenes deberán señalar el problema planteado, la indicación de los procedimientos y procesos y las conclusiones a que se arribe, y hacer referencia sobre la precisión de los resultados, todo ello de manera sintética.
7. Los escritos originales, destinados a la Dirección de ANALES, serán remitidos a la Administración de la Sociedad, Avenida Santa Fe 1145 (1059), Capital Federal, a efectos de registrar fecha de entrega y posterior envío al Director.
8. La publicación de los trabajos, una vez aceptados, estará sujeta a las posibilidades de la Sociedad y a las exigencias de diagramación de ANALES. La Sociedad se reserva el derecho de determinar la entrega de ANALES en la cual aparecerán los trabajos.


SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 01357 4009